

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de  
presión y temperatura**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Paula Kayser González**

Directores

José Antonio Alonso Alonso  
Javier Sánchez Benítez

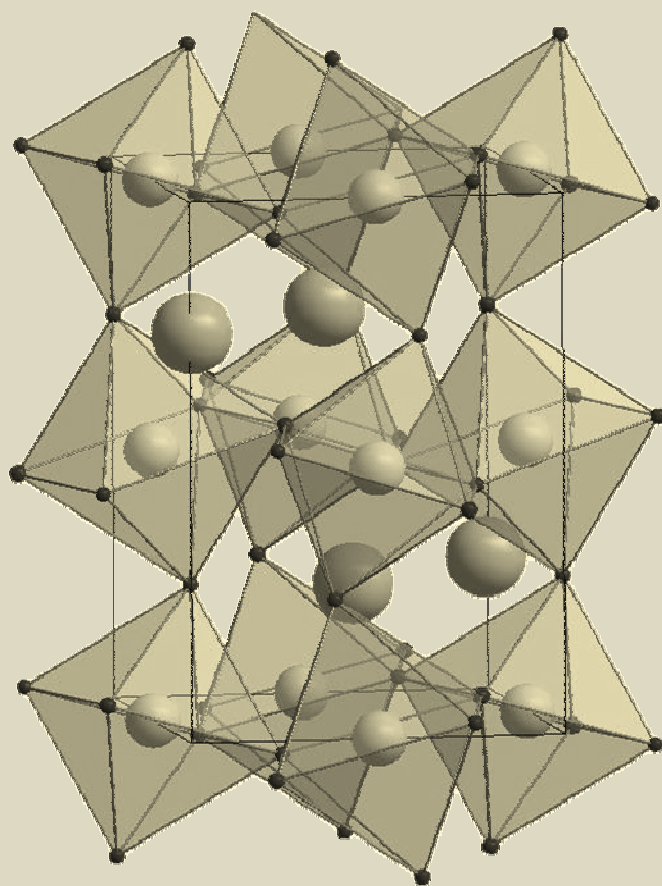
**Madrid, 2014**



TESIS DOCTORAL

# NUEVAS PEROVSKITAS DOBLES OBTENIDAS EN CONDICIONES EXTREMAS DE PRESIÓN Y TEMPERATURA

PAULA KAYSER GONZÁLEZ



Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC)  
Madrid, 2013



# **Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura**

Tesis Doctoral presentada por

**Paula Kayser González**

para optar al grado de **Doctor en Ciencias Químicas**

por la Universidad Complutense de Madrid

Directores: José Antonio Alonso Alonso

Javier Sánchez Benítez

Madrid, 2013





*A mis padres*



## Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis directores de tesis, José Antonio Alonso y Javier Sánchez Benítez, por la confianza que han depositado en mí, por su apoyo, y por la plena disposición a ayudarme siempre que lo he necesitado. Gracias por haberme enseñado tanto en estos años.

Al grupo de Propiedades Ópticas, Magnéticas y de Transporte, en especial a Ana Espinosa y a Federico Mompeán por todas las medidas que suponen una parte importante de este trabajo.

A Marc Croft por las medidas de absorción de rayos x que han sido muy útiles para comprender un poco mejor la química de nuestros compuestos.

A Ángel Morales por los cálculos teóricos, muchas gracias por la disponibilidad y la predisposición que siempre ofreces, espero que esto sea sólo el comienzo y podamos trabajar juntos muchos años. A Valentín, Mercedes, Óscar y Edu, por estar dispuestos a ayudarme siempre.

A María Teresa Fernández, muchas gracias por tu ayuda en todos los experimentos de difracción de neutrones en Grenoble, y gracias por la confianza y el cariño, ha sido muy agradable y enriquecedor trabajar contigo.

Por supuesto, a mi grupo de laboratorio. A los que al principio me recibieron con tanto cariño y se marcharon, María, Ainara, Javi y Cristina, a los que llegaron y marcharon brevemente pero nos dejaron huella, Loreto y Betzabé, y a los que siempre están María Jesús, José Antonio, Vanessa, Chicho y Horacio. Es un gusto trabajar con todos vosotros.

A mis compañeros y amigos del ICMM, porque desde que llegué al instituto tuve una cálida acogida por parte de todos y en el pasar de los años he seguido conociendo a gente maravillosa. Quiero agradecer la buena compañía, el cariño, y el apoyo que me dieron María, Ainara, Eva, Ana, Marisa, Mariano, Kike, Javi y Rocío. Además, un agradecimiento especial a los amigos con los que he compartido comidas, charlas, nervios y alguna que otra juerga: Chicho, Violeta, Ale, Loreto, Vanessa, Gelines e Iván.

Y en general, gracias a todos los que formáis parte de mi vida.



## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I. Introducción</b>	<b>11</b>
I.1. ESTRUCTURA PEROVSKITA	13
I.2. DISTORSIONES GEOMÉTRICAS	15
I.2.1. Giro de los octaedros	15
I.2.2. Efecto Jahn-Teller de primer orden	18
I.2.3. Efecto Jahn-Teller de segundo orden: desplazamiento de los cationes	18
I.3. ORDEN CATIONICO	19
I.3.1. Perovskitas con orden 1:1 en la subred B	20
I.3.2. Perovskitas con orden 1:2 en la subred B	23
I.3.3. Perovskitas con orden 1:3	25
I.3.3.1. Perovskitas con orden 1:3 en la subred A	25
I.3.3.2. Perovskitas con orden 1:3 en la subred B	25
I.4. PEROVSKITA DOBLE $AA'_3B_4O_{12}$	26
I.4.1. Perovskita compleja $CaCu_3Mn_4O_{12}$ y derivados	27
I.5. PEROVSKITAS $A_2BB'O_6$ DE IRIDIO Y RUTENIO	31
<b>CAPÍTULO II. Métodos experimentales</b>	<b>43</b>
II.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	45
II.1.1. Método cerámico	46
II.1.2. Método de los citratos	47
II.1.3. Hornos y atmósferas de reacción	49
II.1.4. Síntesis bajo presión	52
II.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	56
II.2.1. Difracción de rayos x	56
II.2.2. Difracción de neutrones de polvo	58
II.2.3. Método de los perfiles Rietveld	62
II.3. ANÁLISIS TÉRMICO	67
II.3.1. Análisis termogravimétrico (TG)	67
II.3.2. Análisis térmico diferencial (ATD)	68
III.3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	68
II.4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE	69
II.4.1. Medidas magnéticas (SQUID)	69
II.4.2. Medidas de magnetotransporte	70
II.5. ESPECTROSCOPIA	71
II.5.1. Espectroscopía de absorción de rayos x	71

II.5.2. Espectroscopía Mössbauer.....	72
<b>CAPÍTULO III. Perovskitas dobles tipo <math>ACu_3B_4O_{12}</math>.....</b>	<b>75</b>
III.1. MOTIVACIÓN.....	77
III.2. SERIE $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$ Y SERIE $BiCu_3(Mn_{4-x}Fe_x)O_{12}$ .....	78
III.2.1. Síntesis de los materiales $AA_3'B_4O_{12}$ .....	78
III.2.2. Resultados de las muestras de la serie $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$ .....	79
III.2.2.1. Estructura cristalográfica.....	79
III.2.2.2. Propiedades Magnéticas.....	88
III.2.2.3. Estructura magnética.....	94
III.2.2.4. Propiedades de transporte.....	102
III.2.2.5. Espectroscopía Mössbauer de $^{57}Fe$ .....	104
III.2.2.6. Evolución de los parámetros estructurales y magnéticos.....	108
III.2.3. Resultados de las muestras de la serie $BiCu_3(Mn_{4-x}Fe_x)O_{12}$ ( $x= 0.0, 1.0, 2.0$ ).....	112
III.2.3.1. Estructura cristalina.....	112
III.2.3.2. Propiedades magnéticas.....	117
III.2.3.3. Estructura magnética.....	120
III.2.3.4. Propiedades de magnetotransporte.....	122
III.2.4. Conclusiones.....	124
III.3. PEROVSKITA DOBLE $CdCu_3Mn_4O_{12}$ .....	125
III.3.1. Síntesis de la muestra $CdCu_3Mn_4O_{12}$ .....	126
III.3.2. Resultados obtenidos para la muestra $CdCu_3Mn_4O_{12}$ .....	126
IV.3.2.1. Estructura cristalográfica.....	126
III.3.2.2. Propiedades magnéticas.....	129
III.3.2.3. Medidas de transporte.....	130
III.3.2.4. Cálculos de primeros principios.....	132
III.4. PEROVSKITA DOBLE $CaCu_3Sn_4O_{12}$ .....	136
III.4.1. Síntesis de la muestra $CaCu_3Sn_4O_{12}$ .....	136
III.4.2. Resultados de la muestra $CaCu_3Sn_4O_{12}$ .....	137
III.4.2.1. Estructura cristalográfica.....	137
III.3.2.2. Propiedades magnéticas.....	141
III.4.2.3. Estructura magnética.....	142
III.4.3. Conclusiones.....	145
<b>CAPÍTULO IV. Perovskitas dobles tipo <math>A_2BIrO_6</math>.....</b>	<b>149</b>
IV.1. MOTIVACIÓN.....	151
IV.2. PEROVSKITAS $Sr_2(M^{2+}Ir^{6+})O_6$ con $M= Ca, Mg, Zn, Ni$ .....	152
IV.2.1. Síntesis de los materiales $Sr_2(M^{2+}Ir^{6+})O_6$ $M= Ca, Mg, Zn, Ni$ .....	152
IV.2.2. Resultados de las muestras $Sr_2(M^{2+}Ir^{6+})O_6$ $M= Ca, Mg$ .....	153

IV.2.2.1. Estructura cristalográfica .....	153
IV.2.2.2. Propiedades magnéticas.....	159
IV.2.2.3. Estructura magnética .....	161
IV.2.2.4. Espectroscopía de absorción de rayos-x (XANES) .....	163
IV.2.3. Resultados de las muestras $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$ M= Ni, Zn.....	166
IV.2.3.1. Estructura cristalográfica .....	166
IV.2.3.2. Dependencia de la estructura cristalográfica de la perovskita $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ con la temperatura	175
IV.2.3.3. Propiedades magnéticas.....	179
IV.2.3.4. Espectroscopía de absorción de rayos-x (XANES) .....	181
IV.3. PEROVSKITAS $\text{Sr}_2(\text{M}^{3+}\text{Ir}^{5+})\text{O}_6$ con M= Sc, Fe, Co, In .....	186
IV.3.1. Síntesis de los materiales $\text{Sr}_2(\text{M}^{3+}\text{Ir}^{5+})\text{O}_6$ (M= Sc, Fe, Co, In) .....	186
IV.3.2. Resultados obtenidos para las muestras $\text{Sr}_2(\text{M}^{3+}\text{Ir}^{5+})\text{O}_6$ (M= Sc, Fe, Co, In) .....	186
IV.3.2.1. Estructura cristalográfica .....	186
IV.3.2.2. Propiedades magnéticas.....	193
IV.3.2.3. Estructura magnética .....	197
IV.3.2.4. Espectroscopía de absorción de rayos-x (XANES) .....	200
IV.4. PEROVSKITA $\text{Sr}_2(\text{Ti}^{4+}\text{Ir}^{4+})\text{O}_6$ .....	204
IV.4.1. Síntesis del compuesto $\text{Sr}_2(\text{Ti}^{4+}\text{Ir}^{4+})\text{O}_6$ .....	205
IV.4.2. Resultados del compuesto $\text{Sr}_2(\text{Ti}^{4+}\text{Ir}^{4+})\text{O}_6$ .....	205
IV.4.2.1. Estructura cristalográfica .....	205
IV.4.2.2. Propiedades magnéticas.....	208
IV.5. PEROVSKITAS $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$ (Ln= La, Pr, Nd) .....	210
IV.5.1. Síntesis de los materiales de la serie $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$ .....	210
IV.5.2. Resultados obtenidos para los materiales de la serie $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$ .....	211
IV.5.2.1. Estructura cristalográfica .....	211
IV.5.2.2. Propiedades magnéticas.....	217
IV.5.2.3. Propiedades de transporte .....	219
IV.6. DISCUSIÓN .....	220
<b>CAPÍTULO V. Perovskitas dobles tipo <math>\text{R}_2\text{MRuO}_6</math> .....</b>	<b>229</b>
V.1. MOTIVACIÓN .....	231
V.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $\text{R}_2\text{MRuO}_6$ .....	232
V.3. PEROVKISTAS DOBLES TIPO $\text{R}_2\text{NiRuO}_6$ .....	233
V.3.1. Resultados de las muestras $\text{R}_2\text{NiRuO}_6$ .....	233
V.3.1.1. Estructura cristalográfica .....	233
V.3.1.2. Propiedades magnéticas .....	239
V.3.1.3. Estructura magnética de los compuestos $\text{R}_2\text{NiRuO}_6$ R= Y, Ho y Er.....	242
V.3.1.4. Propiedades de transporte .....	245

V.4. PEROVSKITAS TIPO $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ .....	245
V.4.1. Resultados de las muestras $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ .....	245
V.4.1.1. Estructura cristalográfica .....	245
V.4.1.2. Análisis térmico .....	254
V.4.1.3. Propiedades magnéticas .....	256
V.4.1.4. Propiedades de transporte .....	261
V.5. DISCUSIÓN.....	263
<b>CAPÍTULO VI. Conclusiones.....</b>	<b>269</b>
<b>CAPÍTULO VII. English summary.....</b>	<b>277</b>
VII.1. Introduction.....	279
VII.2. Objectives .....	281
Chapter III: $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ complex perovskites .....	281
Chapter IV: $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ double perovskites containing Ir .....	281
Chapter V: $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ double perovskites containing Ru .....	282
VII.3. Results .....	282
VII.3.1. Chapter III: $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ complex perovskites .....	282
VII.3.2. Chapter IV: $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ double perovskites containing Ir .....	283
VII.3.2. Chapter V: $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ double perovskites containing Ru.....	284
VII.4. Conclusions.....	285
VII.5. Bibliography .....	287



## **CAPÍTULO I. Introducción**



## I.1. ESTRUCTURA PEROVSKITA

La estructura de la perovskita ideal tiene como fórmula general  $ABX_3$ , donde A es generalmente un catión voluminoso y electropositivo y B es un catión más pequeño, perteneciente a los metales de transición, o un elemento del bloque  $p$ ; X es un óxido o un haluro. Como se muestra en la Figura I.1, el catión A se encuentra rodeado por 12 aniones formando un cubo-octaedro mientras que el catión B se sitúan en el centro de un octaedro; los aniones X están coordinados a dos cationes B y a cuatro A. Las perovskitas con una estructura ideal cristalizan con simetría cúbica en el grupo espacial  $Pm-3m$  (no. 221), con un parámetro de red  $a_0 \approx 4 \text{ \AA}$  y las siguientes posiciones de Wyckoff:  $1b$  ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ),  $1a$  (0 0 0) y  $3d$  ( $\frac{1}{2} 0 0$ ) para los átomos A, B y X respectivamente.

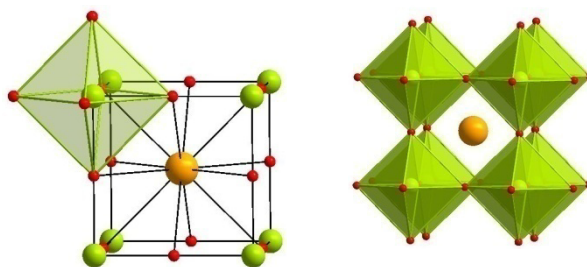


Figura I.1. Celda unidad de la perovskita ideal simple,  $ABX_3$ . Cationes A (esfera naranja), B (esferas amarillas), aniones X (esferas rojas).

Las desviaciones de la simetría ideal de la perovskita dan lugar a un numeroso conjunto de compuestos, con simetría distinta a la del aristotipo cúbico. Esta desviación puede cuantificarse con el factor de tolerancia de Goldschmidt,<sup>1</sup> que permite predecir la simetría de una estructura en base a la relación del tamaño de los radios iónicos.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Para  $t = 1$ , cabe esperar una simetría cúbica y a medida que este valor disminuye, la estructura que se va distorsionando más (tetragonal, ortorrómbico, monoclinico), pues valores de  $t < 1$  implican la compresión de los enlaces B-O y la elongación de los enlaces A-O. En esta situación, la estructura tiende a girar los octaedros para aliviar las tensiones provocadas

por el desajuste en los tamaños de los cationes (Figura I.2a). En el caso en el que  $t > 1$ , se produce la situación contraria, se alargan los enlaces B-O y se comprimen los enlaces A-O; en esta situación se estabiliza la simetría hexagonal (Figura I.2b).

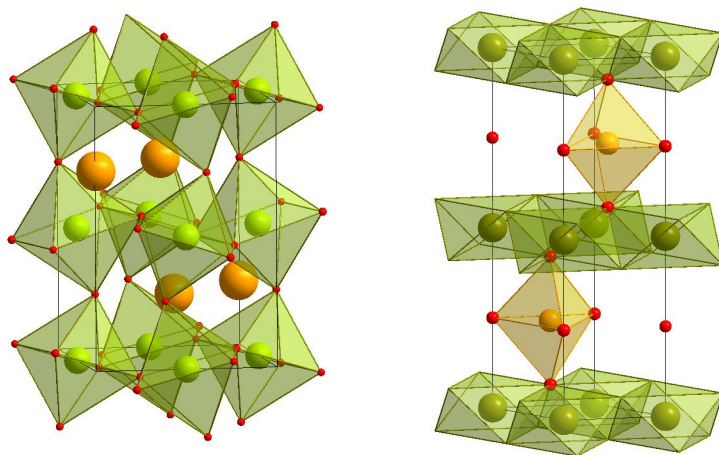


Figura I.2. Estructura tipo perovskita a) con simetría monoclinica ( $t < 1$ ) y b) con estructura hexagonal ( $t > 1$ ).

La supresión de operaciones de simetría en el grupo espacial de la perovskita ideal da lugar a gran variedad de estructuras derivadas, fundamentalmente como consecuencia de tres efectos diferentes: a) rotación o *tilting* de los octaedros; b) distorsión octaédrica debido a efectos Jahn-Teller de primer orden; y c) desplazamiento de los cationes B del centro de los octaedros debido a efectos Jahn-Teller de segundo orden. El primer mecanismo de distorsión es el más común, y surge con el objetivo de acomodar el tamaño de los cationes A, situados en el centro de un icosaedro. Los dos últimos mecanismos son debido a inestabilidades electrónicas del metal situado en el sitio octaédrico.

El número de estructuras derivadas de la perovskita se incrementa notablemente cuando se considera la substitución catiónica en la estructura  $ABX_3$ , que da lugar a nuevas estructuras conocidas de manera general como perovskitas complejas. Si la substitución sólo tiene lugar en un sitio cristalográfico, por ejemplo,  $A(BB')O_3$  o  $(AA')BO_3$  donde A, A', B y B' son cationes diferentes, se denominan perovskitas dobles, y si la substitución se da simultáneamente en ambos sitios,  $(AA')(BB')O_3$  se denominan perovskitas cuádruples.

Adicionalmente a los factores comentados anteriormente, la reducción de la simetría puede acentuarse por la presencia de vacantes en las posiciones A y/o B.

Otros compuestos que son considerados derivados de la estructura perovskita surgen como consecuencia de la presencia de un exceso aniónico en la estructura (fases Dion-Jacobson), deficiencia aniónica (estructura brownmillerita) o por la incorporación de otros componentes (fases Ruddlesden-Popper, fases Aurivillius, y superconductores de alta temperatura)

## I.2. DISTORSIONES GEOMÉTRICAS

Las distorsiones estructurales que puede sufrir la perovskita ideal cúbica pueden ser atribuidas, en principio, a uno de los tres mecanismos que se detallarán a continuación. Para cuantificar la distorsión de los poliedros, se define el parámetro  $\Delta_d$ :

$$\Delta_d = \frac{1}{n} \sum \left( \frac{(d_i - d)}{d} \right)^2 \cdot 10^3$$

donde  $d_i$  y  $d$  son las distancias de enlace individual y media, respectivamente y  $n$  es el número total de distancias de enlace presentes. Además, la distorsión de los octaedros también afecta a los ángulos X-B-X. La varianza del ángulo de enlace X-B-X viene dada por:

$$\delta = \sum \left( \frac{(\theta_i - 90^\circ)^2}{(n-1)} \right)$$

donde  $\theta_i$  es el ángulo X-B-X. En la perovskita sin distorsionar este ángulo es igual a  $90^\circ$  y cuando se distorsiona, normalmente, se desvía entre  $0-2^\circ$ , llegando a alcanzar valores de hasta  $4^\circ$  en perovskitas muy distorsionadas.

### I.2.1. Giro de los octaedros

La inclinación o *tilting* de la red octaédrica es el mecanismo de distorsión más común. Este fenómeno se da cuando el tamaño de los cationes A es demasiado pequeño para ocupar el centro de un entorno cubo-octaédrico, que se encuentra dentro de una red de octaedros  $BX_6$ .

Para acomodar el tamaño de los cationes, los octaedros se inclinan en torno a los ejes de la celdilla pseudocúbica, con el objetivo de mejorar el empaquetamiento y disminuir la energía del cristal. El efecto del *tilting* de los poliedros  $BX_6$  induce una distorsión en el poliedro  $AX_{12}$ , que se traduce en una reducción del número de coordinación. Esto es debido a que algunos aniones se alejan demasiado del catión A durante la rotación del octaedro, y dejan de estar considerados dentro de la esfera de coordinación. Si el ángulo de giro es pequeño se conserva la coordinación  $N=12$  y el entorno será un cubo-octaedro distorsionado. Al incrementar el ángulo de *tilting*, aumentan las diferencias entre las longitudes de enlace, y se forman enlaces largos, intermedios y cortos. Normalmente, sólo se consideran las cuatro distancias cortas y las cuatro intermedias, que dan lugar a poliedros  $AX_8$  o incluso en los casos más extremos, sólo se tienen en cuenta las cuatro distancias más cortas, y entonces se observa una coordinación efectiva plano cuadrada  $AX_4$ . Respecto a los poliedros  $BX_6$ , no se consideran distorsionados durante la rotación, a excepción de los casos en los que el sistema de *tilting* es  $a^+a^+c^-$ .

En los últimos años, la notación para describir el *tilting* de los octaedros ha sido discutida por diferentes autores: Glazer<sup>2</sup> (1972, 1975), Megaw<sup>3</sup> (1973), Aleksandrov<sup>4</sup> (1976), O'Keeffe y Hyde<sup>5</sup> (1977), Deblieck<sup>6</sup> (1986), Thomas<sup>7</sup> (1989, 1996), Woodward<sup>8</sup> (1997), Howard y Stokes<sup>9</sup> (1998), siendo actualmente la notación estándar más utilizada, la introducida por Glazer. Consiste en describir los sistemas de *tilting* en base a las rotaciones de los octaedros sobre los tres ejes cartesianos, que coinciden con los ejes de una celda unidad cúbica. Las rotaciones en torno a los ejes se describen utilizando dos parámetros. El primero es una letra que especifica la magnitud relativa de la rotación con respecto a la magnitud de la rotación de los otros ejes, por ejemplo en el sistema de *tilting*  $a^+a^+a^+$  el ángulo de giro es el mismo en los tres ejes mientras que en el sistema  $a^+a^+c^+$ , el ángulo de rotación en torno al eje z es distinto al de los ejes a y b. El segundo parámetro consiste en un superíndice que muestra el sentido relativo de la rotación de unos octaedros con respecto a otros, así un superíndice negativo indica rotaciones opuestas entre los octaedros vecinos a lo largo de los ejes de rotación (los octaedros se disponen en antifase), mientras que un superíndice positivo se usa cuando la rotación tiene lugar en el mismo sentido (octaedros en fase). Si el superíndice es cero, no hay rotación a lo largo del eje en cuestión.

A partir de los principios de la cristalografía, Glazer hizo una evaluación de las combinaciones de *tilting* e identificó 23 sistemas, resumidos en la Tabla I.1. Posteriormente,

Woodward extendió la discusión a las perovskitas dobles con orden 1:1 en la posición B; Howard y Stokes, usando la teoría de grupos, demostraron que el número de sistemas de *tilting* observado en cristales reales puede reducirse a 15, pues la simetría de un grupo espacial particular no requiere ángulos de rotación exactamente iguales. La notación de Glazer presenta, por tanto, ocho sistemas de *tilting* redundantes que imponen una simetría superior a la requerida por el propio grupo espacial. Por ejemplo, de los sistemas de *tilting*  $a^0b^+b^-$  y  $a^0b^+c^-$  pertenecientes ambos al grupo espacial  $Cmcm$ , sólo el segundo es observado en cristales reales, pues aunque los ángulos de giro entorno a los ejes  $b$  y  $c$  podrían ser prácticamente iguales, debido a las fuerzas interatómicas presentes en el cristal, nunca serán exactamente iguales y por tanto el sistema de *tilting*  $a^0b^+b^-$  es eliminado de la relación de Howard y Stokes.

Aleksandrov, usando un simbolismo diferente, desarrolló un sistema para describir la rotación de los octaedros similar, con la peculiaridad que considera todas las posibles combinaciones de giro, muy útil a la hora de describir estructuras laminares derivadas de la perovskita.

Tabla I.1. Grupos espaciales para las diferentes perovskitas simples con rotación de los octaedros según la notación de Glazer (\*) y según Howard y Stokes (#). Grupos espaciales para las perovskitas dobles con orden 1:1 en la subred B según Woodward (\*) y para las perovskitas dobles con orden 1:2 según Nagai *et al* (□).<sup>10</sup> (Tabla obtenida de la Tesis de A.Azad)<sup>11</sup>

Number	Symbol	No order*	No order#	1:1 order*	1:2 order□
<b>3-tilt systems</b>					
(1)	$a^+b^-c^+$	$Immm$ (71)	$Immm$ (71)	$Pnnn$ (48)	$P-1$ (2)
(2)	$a^+b^-b^+$	$Immm$ (71)		$Pnnn$ (48)	$P-1$ (2)
(3)	$a^+a^-a^+$	$Im-3$ (204)	$Im-3$ (204)	$Pn-3$ (201)	$P-3$ (147)
(4)	$a^+b^+c^-$	$Pmmn$ (59)		$P2/c$ (13)	$P-1$ (2)
(5)	$a^+a^+c^-$	$P4_2/nmc$ (137)	$P4_2/nmc$ (137)	$P4_2/n$ (86)	$P-1$ (2)
(6)	$a^+b^-b^-$	$Pmmn$ (59)		$P2/c$ (13)	$P-1$ (2)
(7)	$a^+a^-a^-$	$P4_2/nmc$ (137)		$P4_2/n$ (86)	$P-1$ (2)
(8)	$a^+b^-c^-$	$P2_1/m$ (11)	$P2_1/m$ (11)	$P-1$ (2)	$P-1$ (2)
(9)	$a^+a^-c^-$	$P2_1/m$ (11)		$P-1$ (2)	$P-1$ (2)
(10)	$a^+b^-b^+$	$Pnma$ (62)	$Pnma$ (62)	$P2_1/n$ (14)	$P2_1/n$ (14)
(11)	$a^+a^-a^-$	$Pnma$ (62)		$P2_1/n$ (14)	$P2_1/n$ (14)
(12)	$a^-b^-c^-$	$F-1$ (2)	$P-1$ (2)	$F-1$ (2)	$P-1$ (2)
(13)	$a^-b^-b^-$	$I2/a$ (15)	$C2/a$ (15)	$F-1$ (2)	$P2_1/n$ (14)
(14)	$a^-a^-a^-$	$R-3c$ (167)	$R-3c$ (167)	$R-3$ (148)	$P-3c$ (165)
<b>2-tilt systems</b>					
(15)	$a^0b^+c^+$	$Immm$ (70)		$Pnnn$ (48)	$P-1$ (2)
(16)	$a^0b^+b^+$	$I4/mmm$ (139)	$I4/mmm$ (139)	$P4_2/nmm$ (134)	$B2/m$ (12)
(17)	$a^0b^+c^-$	$Cmcm$ (63)	$Cmcm$ (63)	$C2/c$ (151)	$P-1$ (2)
(18)	$a^0b^+b^-$	$Cmcm$ (63)		$C2/c$ (151)	$P-1$ (2)
(19)	$a^0b^-c^-$	$I2/m$ (12)	$C2/m$ (12)	$I-1$ (2)	$P-1$ (2)
(20)	$a^0b^-b^-$	$Imma$ (74)	$Imma$ (74)	$I2/m$ (12)	$B2/b$ (15)
<b>1-tilt systems</b>					
(21)	$a^0a^+c^+$	$P4/mbm$ (127)	$P4/mbm$ (127)	$P4/mnc$ (128)	$P2_1/n$ (14)
(22)	$a^0a^+c^-$	$I4/mcm$ (140)	$I4/mcm$ (140)	$I4/m$ (87)	$B2/b$ (15)
<b>0-tilt system</b>					
(23)	$a^0a^0a^0$	$Pm-3m$ (221)	$Pm-3m$ (221)	$Fm-3m$ (225)	$P-3m$ (164)

### **I.2.2. Efecto Jahn-Teller de primer orden**

Las distorsiones de los poliedros de coordinación causadas por el efecto Jahn-Teller de primer orden han sido descritas en compuestos con metales de transición que contienen un número impar de electrones en los orbitales  $e_g$ , por ejemplo,  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$  y  $Cu^{2+}$ . Este efecto se presenta con el objetivo de romper la degeneración de los orbitales  $e_g$  de los cationes situados en los sitios B dentro de un campo cristalino y disminuir la energía de la red. La estabilización energética que supone este efecto, da lugar a la distorsión del octaedro a lo largo de los ejes de simetría de orden cuatro, mediante la elongación y la compresión de los enlaces. En las perovskitas simples con distorsión Jahn-Teller, se observa simetría tetragonal, donde las distancias larga y corta se sitúan en el planos  $ab$  y otra distancia intermedia se observa a lo largo del eje  $c$ .

Además de presentarse como fenómeno aislado, la distorsión Jahn-Teller puede combinarse con la rotación de los octaedros, en cuyo caso se produce una reducción adicional de la simetría. El acoplamiento de ambos efectos no está todavía completamente entendido.

### **I.2.3. Efecto Jahn-Teller de segundo orden: desplazamiento de los cationes**

Los compuestos que exhiben distorsión Jahn-Teller de segundo orden generalmente presentan enlaces covalentes débiles o pares de electrones sin compartir. Los cambios estructurales debido a este efecto surgen como resultado de las interacciones entre estados no degenerados del estado fundamental y estados de baja energía de estados excitados. Tiene lugar cuando el gap entre el estado ocupado de mayor energía y el estado ocupado de menor energía es pequeño, y entonces se produce una distorsión permitida por simetría que da lugar a la combinación de ambos estados. Básicamente, la distorsión estructural provocada por este efecto es debido a la combinación de varios factores: el enlace covalente, las tensiones a las que están sometidos los enlaces dentro de la red, la tensión de la propia red y las repulsiones catión-catión.

Este último tipo de distorsión geométrica se materializa como el desplazamiento de los cationes en los sitios A y/o B del centro de sus respectivos poliedros de coordinación y es debido a efectos de covalencia, generalmente en cationes  $d^0$ , o a la presencia de pares de electrones  $ns^2$  sin compartir, como se ha mencionado anteriormente. Los compuestos con este



tipo de asimetría presentan gran interés tecnológico debido a sus propiedades piezoeléctricas, ferroeléctricas, propiedades ópticas no lineales y comportamientos dieléctricos.

El desplazamiento de los cationes B del centro de los octaedros  $BX_6$  ha sido muy estudiado por ser el origen de las propiedades ferroeléctricas en las perovskitas. Este fenómeno fue inicialmente descrito en el compuesto  $BaTiO_3$  por Megaw,<sup>12</sup> y el desplazamiento tiene lugar en ausencia de *tilting*. Los posibles desplazamientos se producen: i) a lo largo del eje de simetría cuaternario, originando una celdilla tetragonal; ii) a lo largo de los ejes de rotación de orden 2, dando lugar a una simetría ortorrómbica y; iii) a lo largo de los ejes ternarios generando simetría romboédrica. La Figura I.3 muestra un esquema de los posibles desplazamientos del catión B fuera del centro de simetría.

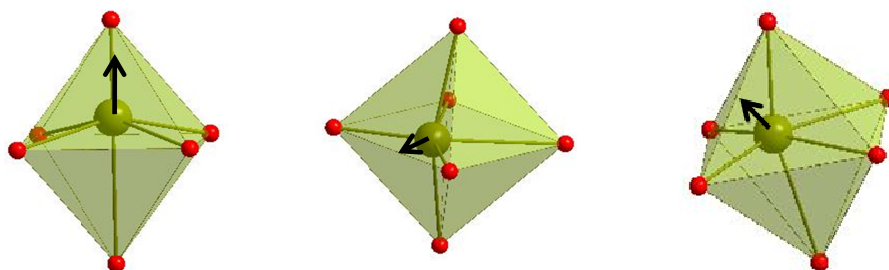


Figura I.3. Posibles direcciones del desplazamiento fuera del centro de simetría. Descentrado del catión B a lo largo de las direcciones a)  $[100]$ , b)  $[110]$  y c)  $[111]$  en el octaedro  $BO_6$ .

Los efectos causados por la presencia de pares de electrones sin compartir pueden darse en estructuras sin *tilting* de la red octaédrica ( $PbTiO_3$ ), sin embargo, es frecuente que se presenten asociados con este tipo de distorsiones. En estos últimos casos, la rotación de los octaedros provoca el acercamiento de los oxígenos a los pares de electrones sin compartir y favorece la formación de enlaces covalentes fuertes entre los pares  $ns^2$  y los oxígenos.

### I.3. ORDEN CATIONICO

Adicionalmente a las distorsiones geométricas, el orden catiónico en las posiciones A y/o B de la estructura perovskita ideal también modifica la simetría del grupo espacial. La

presencia de orden- desorden en la estructura juega un papel importante en su simetría, posibles transiciones de fase y en las propiedades. Se ha observado que variaciones en el grado de orden pueden inducir cambios en el comportamiento magnético, respuesta dieléctrica y ferroeléctrica y en la conductividad electrónica e iónica. Mientras que el orden de los cationes A es poco frecuente, las estructuras con orden en B son muy comunes.

Para que se establezca orden catiónico, es necesario que la diferencia de tamaños de los cationes sea de al menos 0.1 Å y que la diferencia de carga sea mayor a dos, según el criterio de Anderson.<sup>13</sup> En algunos compuestos, como se verá más adelante, la covalencia de los enlaces juega un papel importante en el establecimiento de orden catiónico cuando la polarización de enlace de los enlaces asimétricos B-X-B' es mucho mayor que la correspondiente a los enlaces simétricos B-X-B. Estudios sobre los mecanismos de orden en óxidos tipo perovskita, han revelado que el grado de orden no sólo depende del tamaño, carga y capacidad de polarización del catión B, sino que además, el método y las condiciones de síntesis son un factor determinante en este proceso. Por ejemplo, en los métodos cerámicos, se consiguen estructuras más ordenadas a medida que las temperaturas de síntesis son más elevadas, aunque también puede ser determinante la naturaleza de los reactivos de partida.

### **I.3.1. Perovskitas con orden 1:1 en la subred B**

En los compuestos con fórmula general  $A_2BB'O_6$ , se han observado tres tipos de disposición catiónica en la subred B: al azar, ordenamiento tridimensional tipo NaCl y, ordenamiento laminar; los dos últimos tipos son disposiciones ordenadas. La Figura I.4 muestra un esquema de los tres tipos de ordenamientos. Los óxidos pertenecientes a este grupo de perovskitas con orden 1:1 en B se pueden clasificar en dos grupos en función del estado de oxidación del catión A. Cuando A es divalente, hay cuatro posibles combinaciones para los estados de oxidación de los cationes B:  $A_2B^{1+}B^{7+}O_6$  ( $Ba_2LiOsO_6$ ),<sup>14</sup>  $A_2B^{2+}B^{6+}O_6$  ( $Sr_2FeWO_6$ ),<sup>15</sup>  $A_2B^{3+}B^{5+}O_6$  ( $Sr_2FeSbO_6$ )<sup>16</sup> o  $A_2B^{4+}B^{4+}O_6$  ( $Ba_2PrPtO_6$ ).<sup>17</sup> Si el catión A es trivalente solo se pueden dar dos combinaciones:  $A_2B^{2+}B^{4+}O_6$  ( $La_2NiRuO_6$ )<sup>18</sup> o  $A_2B^{1+}B^{5+}O_6$  ( $La_2NaIrO_6$ ).<sup>19</sup>

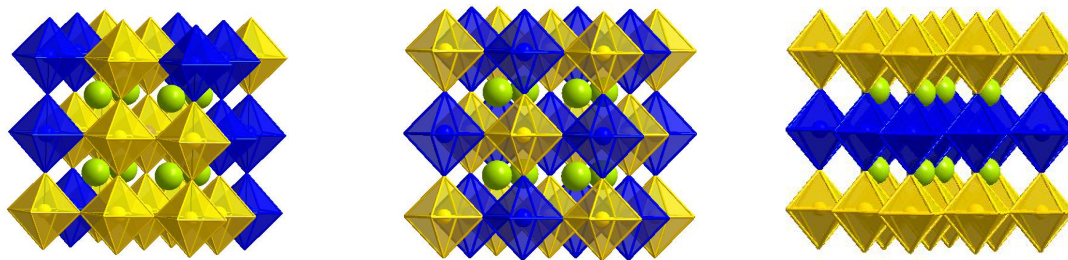


Figura I.4. Representación del apilamiento de octaedros en una perovskita doble  $A_2BB'O_6$ : al azar (izquierda), tipo NaCl (centro) y laminar (derecha).

a) Distribución al azar: Si las cargas y los radios de los cationes no son suficientemente diferentes, éstos se distribuyen al azar en las posiciones reticulares correspondientes. Por técnicas de difracción, ambos cationes son indiscernibles. Dependiendo del valor del factor de tolerancia, la simetría de estos compuestos puede mantenerse cúbica ( $t \approx 1$ ) con un parámetro de red  $a_0$ , o se pueden producir distorsiones estructurales debido al giro de los octaedros ( $t < 1$ ). En este caso, la simetría más comúnmente observada es la correspondiente al grupo espacial ortorrómbico  $Pnma$  (no. 62) y es el resultado del *tilting* de los octaedros a lo largo de las direcciones  $[011]$  y  $[100]$  de la celda pseudocúbica (sistema  $a^+b^-b^-$  de la notación de Glazer), con el objetivo de optimizar las distancias en torno al catión A, que pasa de un poliedro de coordinación  $AX_{12}$  a  $AX_8$ .

b) Ordenamiento tridimensional tipo NaCl: este grupo de perovskitas presentan una estructura basada en octaedros  $BO_6$  y  $B'O_6$  dispuestos alternativamente en dos subredes fcc interpenetradas. En ausencia de distorsiones geométricas, esta estructura cúbica se puede definir en el grupo espacial  $Fm-3m$ , sin embargo, debido al diferente tamaño de los cationes, es frecuente encontrar estructuras distorsionadas. La red octaédrica sufre una rotación cooperativa tratando de optimizar la energía reticular, que da lugar una reducción de la simetría cúbica. La rotación en antifase en la dirección  $[001]$ , correspondiente al sistema de Glazer  $a^0a^0c^-$ , transforma la estructura cúbica en tetragonal. La celdilla cúbica original, celdilla pseudocúbica, y el grupo espacial  $Fm-3m$  ya no explican esta estructura, pues varios elementos de simetría se han eliminado, por ejemplo, el eje  $C_4$  y el plano  $\sigma_h$ . La nueva celdilla unidad, con parámetros de red  $\sqrt{2}a_o \cdot \sqrt{2}a_o \cdot 2a_o$  pertenece al grupo espacial  $I4/m$ .

La estructura doble perovskita puede presentar menor simetría, especialmente cuando los cationes situados en las posiciones A son muy pequeños. La simetría monoclinica se

genera por el *tilting* de los octaedros en fase a lo largo de la dirección [001] y en antifase a lo largo de las direcciones [100] y [010], lo que corresponde a la notación de Glazer  $\bar{a}\bar{a}b^+$ . El resultado de esta distorsión da lugar a una estructura con simetría monoclinica, que cristaliza en el grupo espacial  $P2_1/n$  (no. 14) y parámetros de red  $\sqrt{2}a_o \times \sqrt{2}a_o \times 2a_o$ . En la Figura I.5 se representan las distorsiones estructurales más comunes en perovskitas dobles con orden tipo NaCl.

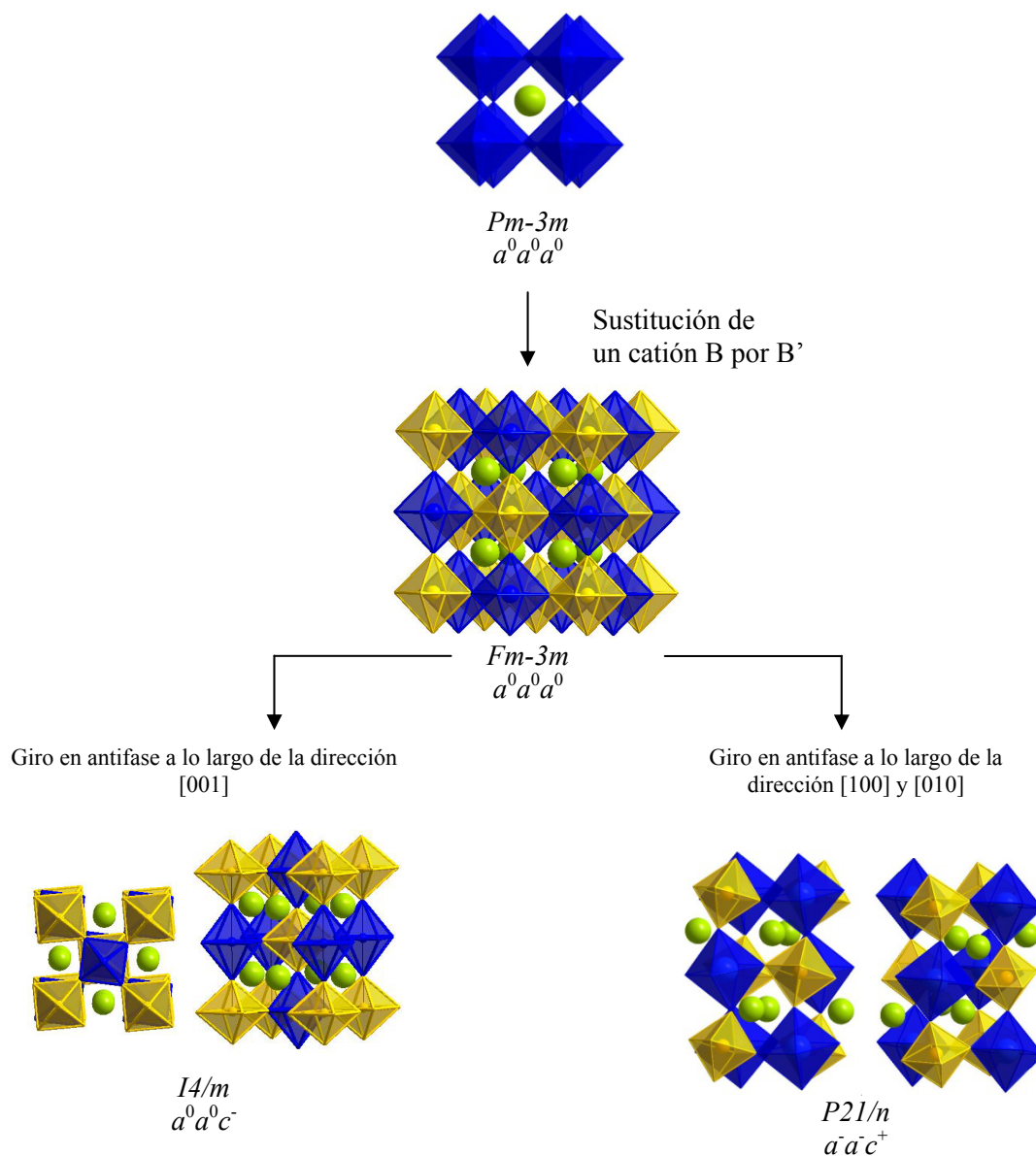


Figura I.5. Representación del sistema de giros característico de una estructura tetragonal  $I4/m$  (izquierda) y de un sistema monoclinico  $P21/n$  (derecha) derivadas de la estructura cúbica.

De la misma manera que en las perovskitas simples, en estos sistemas se puede cuantificar el grado de distorsión en base a la relación de los tamaños catiónicos según la siguiente expresión para el factor de tolerancia:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_O}{\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_O}$$

Generalmente, y salvo algunas excepciones, se observa que para  $t > 1.05$  la estructura adopta simetría hexagonal, para  $1.05 > t > 1.00$  el compuesto presenta simetría cúbica en el grupo espacial  $Fm-3m$ , para  $1.00 > t > 0.97$  la estructura más probable corresponde al grupo espacial tetragonal  $I4/m$ , y finalmente, si  $t < 0.97$ , la simetría será monoclinica ( $P2_1/n$ ) u ortorrómbica.

c) Orden laminar: las preferencias de coordinación de los cationes en el sitio B, son una fuerza impulsora muy importante para la obtención de estructuras ordenadas, por ejemplo, en la familia  $\text{Ln}_2\text{CuBO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $\text{B} = \text{Sn}$  y  $\text{Zr}$ ),<sup>20</sup> las estructuras que se obtienen presentan un ordenamiento laminar, con capas alternas de octaedros  $\text{CuO}_6$  y octaedros  $\text{BO}_6$ . La celda unidad es monoclinica, con parámetros  $2a_o \cdot 2a_o \cdot 2a_o$ , pero con el parámetro  $c$  muy superior a  $a$  y  $b$  debido al efecto Jahn-Teller del catión  $\text{Cu}^{2+}$ . La adopción de este tipo de orden está precisamente inducido por la tendencia de  $\text{Cu}^{2+}$  a formar octaedros  $\text{CuO}_6$  axialmente deformados.

### I.3.2. Perovskitas con orden 1:2 en la subred B

Las dobles perovskitas con fórmula general  $\text{A}_3\text{B}^{2+}\text{B}^{5+}_2\text{O}_9$  fueron sintetizadas por primera vez por Galaso *et al.*<sup>21</sup> Muchos de los compuestos pertenecientes a esta familia presentan en realidad orden 1:1 y desorden catiónico intrínseco, es decir un tipo de sitio cristalográfico está ocupado en un 100% por  $\text{B}'$ , y el otro sitio posee un 66% de  $\text{B}''$  y un 33% de  $\text{B}'$ , dando lugar a la fórmula general  $\text{A}_2[(\text{B}'_{2/3})_a(\text{B}'_{1/3}\text{B}'')_b]\text{O}_6$ . Siguiendo el mismo criterio que en los compuestos con orden 1:1, se predicen estructuras cúbicas, tetragonales o monoclinicas cuando los factores de tolerancia son  $t \leq 1$ , mientras que si  $t > 1$ , la estructura adoptada será hexagonal laminar (6H) perteneciente al grupo espacial  $P63/mmc$  (no. 194) (Figura I.6). Aunque esta estructura la adoptan típicamente perovskitas con orden 1:2, como las fases  $\text{Ba}_2\text{MRuO}_9$  ( $\text{M}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Te}$ ),<sup>22</sup> ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ),<sup>23</sup> ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$ )<sup>24</sup>, también los compuestos con orden 1:1 ( $\text{Ba}_2\text{CrMoO}_6$ )<sup>25</sup> pueden cristalizar en esta simetría.

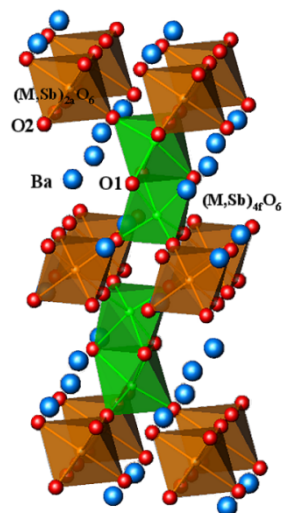


Figura I.6. Esquema de la estructura cristalina hexagonal definida por el grupo espacial  $P63/mmc$ , el eje  $c$  es vertical. Los octaedros  $(B'_{1/3}B'')_{4f}O_6$  (verdes) comparten una cara por los oxígenos O1; estas unidades se conectan entre ellas por octaedros  $(B'_{2/3})_{2a}O_6$  (marrones) compartiendo vértices mediante los oxígenos O2 a lo largo del eje  $c$ .

Los compuestos con orden 1:2 en la posición B se encuentran ordenados en capas  $B(B'B')B(B'B')$  a lo largo de la dirección  $[111]$  de la celda pseudocúbica (Figura I.7). La celda original se elonga o comprime a lo largo de dicha dirección dando lugar a una distorsión romboédrica, que a efectos prácticos se define en una celdilla hexagonal. Estos sistemas están favorecidos por cationes susceptibles a efectos Jahn-Teller de segundo orden que sean capaces de aliviar la inestabilidad generada por la creación de dos sitios de aniones químicamente diferentes: uno que está coordinado por dos cationes B iones y otro coordinado a un catión B y otro  $B'$ .<sup>26</sup>

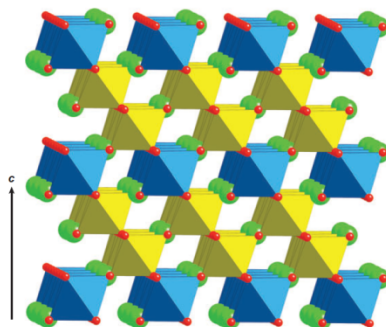


Figura I.7. Representación de la estructura  $A_3BB_2O_9$  vista a lo largo del eje  $(110)$  donde se observa el ordenamiento  $BB'B'B$  a lo largo de la dirección  $(111)$ .<sup>27</sup>

### I.3.3. Perovskitas con orden 1:3

Las perovskitas con orden 1:3 son poco comunes debido a que la mayoría de intentos por sintetizar estas fases ha dado lugar a estructuras ternarias desordenadas. Dentro de este tipo de orden, se encuentran dos variedades: perovskitas con orden 1:3 en la posición A, que cristalizan en el grupo espacial  $Im-3$  (no. 204) y perovskitas con orden 1:3 en posición B con simetría  $Im-3m$  (no. 229).

#### I.3.3.1. Perovskitas con orden 1:3 en la subred A

Estos compuestos pertenecen al grupo con fórmula general  $AA'_3B_4O_{12}$ , la celda unidad es cúbica con parámetros de red igual a  $2a_o \cdot 2a_o \cdot 2a_o$ . Surge por rotación de los octaedros según el esquema de *tilting*  $a^+a^+a^+$ . El ejemplo paradigmático es  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  (G.E  $Im-3$ ). El pequeño tamaño de los cationes A resulta en ángulo de *tilting* muy superior comparado con los ángulos de otras perovskitas ternarias, que genera drásticas diferencias en los entornos de coordinación de los cationes A y A' situados en las posiciones cristalográficas  $2a$  y  $6b$ . Esta distorsión geométrica es la característica estructural que hace a esta estructura tan particular, si bien se observan entornos icosaédricos para el catión A y geometría plano cuadrada en el caso del catión A', posición adecuada exclusivamente para cationes tipo Jahn-Teller.

En el compuestos  $CaMn_3Mn_4O_{12}$ , donde el sitio A está ocupado por cationes muy pequeños y, en combinación con la presencia de cationes Jahn-Teller  $Mn^{3+}$  en posiciones A y B, la simetría se ve reducida al grupo espacial trigonal  $R-3H$  (no. 148).

#### I.3.3.2. Perovskitas con orden 1:3 en la subred B

Los compuestos con fórmula general  $A_4BB'_3O_{12}$  son muy escasos, sólo se conocen dos ejemplos pertenecientes al grupo espacial  $Im-3m$ :  $Ba_4LiSb_3O_{12}$  y  $Ba_4NaSb_3O_{12}$ . En ambas estructuras los octaedros  $LiO_6$  están situados en los vértices y en el centro de la celda unidad ( $a = 2a_o$ ), mientras que los octaedros  $SbO_6$  se localizan en el centro de las caras y en el centro de las aristas. La sustitución de Sb por otros cationes pentavalentes de radio similar como el Nb o Ta da lugar a estructuras desordenadas, lo que sugiere que la existencia de orden es debido al elevado poder polarizante del Sb. Por otro lado, la sustitución de Ba por Sr da lugar al *tilting* octaédrico y el compuesto  $Sr_4NaSb_3O_{12}$ <sup>28</sup> adopta el grupo espacial  $P2_1/n$

#### I.4. PEROVSKITA DOBLE $AA'_3B_4O_{12}$

Los primeros estudios sobre los compuestos pertenecientes a la familia de perovskitas con fórmula general  $AA'_3B_4O_{12}$ , fueron llevados a cabo en los años sesenta y setenta por Chenavas *et al.*<sup>29</sup> En los últimos años, se ha retomado el interés por estos compuestos, pues dada la amplia gama de propiedades físicas que presentan, prometen ser materiales con aplicaciones tecnológicas. En el compuesto  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ,<sup>30</sup> el descubrimiento de una constante dieléctrica colosal independiente de la temperatura aceleró el estudio de este compuesto; las propiedades magnéticas y de transporte del óxido  $CaCu_3Ru_4O_{12}$ <sup>31</sup> han atraído fuerte atención hacia el estudio de este compuesto debido a su comportamiento como *heavy-fermion* sin electrones *f* y los compuestos  $CaCu_3B_4O_{12}$  ( $B = Sn$  y  $Ge$ ),<sup>32</sup> son muy peculiares por ser cupratos ferromagnéticos. En los compuestos  $B = Mn$ , el  $CaCu_3Mn_4O_{12}$ , óxido semiconductor y ferrimagnético, presenta buenos valores de magneoterresistencia colosal a bajos campos y los compuestos  $LaCu_3Mn_4O_{12}$ <sup>33</sup> y  $BiCu_3Mn_4O_{12}$ <sup>34</sup> son *half-metals*.

En la estructura de las perovskitas  $AA'_3B_4O_{12}$ , las posiciones A están generalmente ocupadas por cationes mono o divalentes voluminosos o por tierras raras, situados sobre los elementos de simetría puntual  $m\bar{3}$ . Los dos cationes A contenidos en la celda unidad están rodeados por doce oxígenos equidistantes, que dan lugar a un poliedro de coordinación icosaédrico. En las posiciones A' se han descrito estructuras, hasta el momento, con cationes  $Cu^{2+}$  y  $Mn^{3+}$ , situados en el elemento de simetría puntual  $mmm$ . Estos cationes presentan un entorno irregular con doce distancias de enlace A'-O diferentes, cuatro distancias cortas, cuatro intermedias y cuatro largas. Finalmente, los cationes B, metales de transición tetravalentes, se sitúan en el centro de octaedros regulares.

Los compuestos pertenecientes a esta familia de perovskitas presentan simetría cúbica, grupo espacial  $Im\bar{3}$ , dos fórmulas por celda unidad y parámetros de red  $2a_0 \cdot 2a_0 \cdot 2a_0$ .<sup>35</sup> El doblado de los parámetros surge como consecuencia del ordenamiento 1:3 de los cationes en los sitios A, en combinación con la distorsión de la red octaédrica, forzada a rotar con el objetivo de acomodar el pequeño tamaño de los cationes A en sus entornos de coordinación. El ángulo de *tilting* B-O-B es aproximadamente  $142^\circ$ , en lugar de  $180^\circ$ . Esta distorsión provoca la formación de dos poliedros de coordinación distintos para los cationes A y A', unos ligeramente distorsionado (icosaedro) y otro fuertemente distorsionado, con tres distancias muy diferentes  $\sim 1.9 \text{ \AA}$ ,  $\sim 2.8 \text{ \AA}$ ,  $\sim 3.2 \text{ \AA}$ . Esto origina la conversión del entorno



icosaédrico en una coordinación efectiva plano cuadrada (Figura I.8). La posición A', por tanto, requiere un catión Jahn-Teller, tal como  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{3+}$ , que se disponen en unidades  $\text{CuO}_4$  perpendiculares entre sí; característica inusual que confiere estabilidad estructural al sistema. La presencia de metales de transición  $\text{Cu}^{2+}$  y/o  $\text{Mn}^{3+}$  en las posiciones A' y las interacciones entre A' y B juegan un papel crucial en las propiedades físicas de estos materiales con esta peculiar estructura. La Figura I.8 muestra los entornos de coordinación para los distintos cationes y de la estructura  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ .

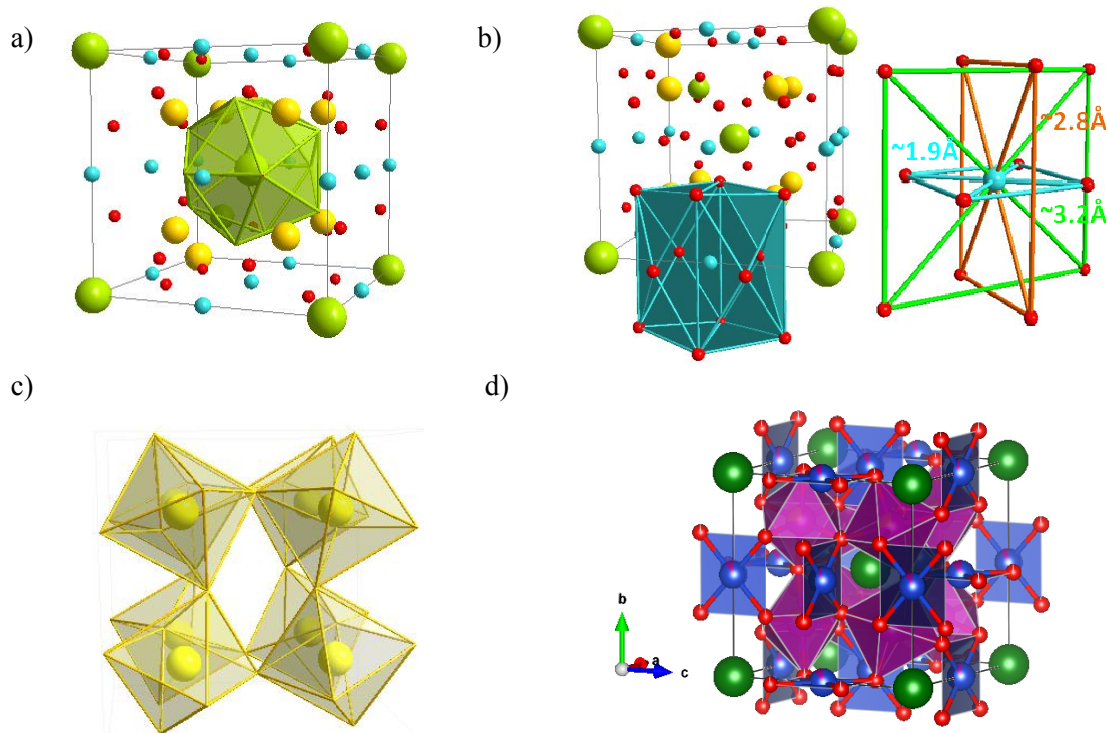


Figura I.8. a) Icosaedro regular de oxígenos en torno al catión A (esferas verdes). b) Entorno de oxígenos fuertemente distorsionado entorno al átomo A' (esfera azul), la coordinación efectiva, con geometría plano-cuadrada, corresponde al poliedro azul. c) Octaedro regular en torno al catión B. d) Estructura completa.

#### I.4.1. Perovskita compleja $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ y derivados

La perovskita  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  sintetizada por Chenavas *et al.* ha atraído la atención recientemente, desde que Zeng *et al.*<sup>36</sup> mostraron la existencia de propiedades magnetorresistivas. Como se observa en la Figura I.9a, es un compuesto ferromagnético por encima de temperatura ambiente ( $T_C = 355$  K). Las interacciones de superintercambio cuando

el ángulo  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$  es de  $180^\circ$  son generalmente antiferromagnéticas, mientras que las interacciones de superintercambio para un ángulo igual a  $90^\circ$  se suponen ferromagnéticas.<sup>37</sup> En el óxido  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , el ángulo  $\text{Mn-O-Mn}$  es  $\sim 142^\circ$ , intermedio entre  $180^\circ$  y  $90^\circ$ , lo que sugiere que la transición ferromagnética está relacionada con un mecanismo de superintercambio. Además, los iones magnéticos  $\text{Cu}^{2+}$ , situados en los sitios  $A'$ , también contribuyen al comportamiento magnético global, de manera que la estructura y las propiedades magnéticas de este compuesto son el resultado de las interacciones entre los iones de la subred  $A'$ , los iones de la subred B, y del acoplamiento entre los espines de ambas subredes magnéticas.

La evolución térmica de la resistividad muestra un comportamiento eléctrico semiconductor en todo el rango de temperatura medido, siendo el valor de la resistividad a temperatura ambiente igual a  $1.8 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  (Figura I.9b).

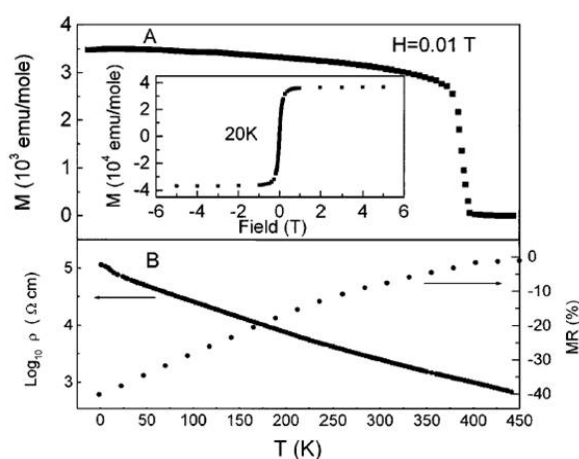


Figura I.9. a) Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el  $\text{CaCuMn}_4\text{O}_{12}$  b) Comportamiento de la resistividad (eje izquierdo) y la magnetorresistencia a 5 T (eje derecho) con la temperatura.<sup>36</sup>

La magnetorresistencia, definida como la variación de la resistencia de un material bajo la aplicación de un campo magnético externo, se expresa como  $\text{MR} = 100 \times [\text{R}(\text{H}) - \text{R}(0)] / \text{R}(0)$ . La perovskita  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ostenta un valor de  $-40\%$  a 20 K y 5 T. Se descarta que el fenómeno de la magnetorresistencia, en este sistema, tenga lugar mediante un mecanismo de doble intercambio, pues en principio sólo se observa valencia  $4+$  y ausencia de portadores libres. Además, al inducir valencia mixta  $3+ / +4$ , y por tanto, al establecer posibles interacciones de doble intercambio, se observa una reducción de la magnetorresistencia<sup>38</sup>.

Ante estos resultados, se puede afirmar que las propiedades de transporte y magnetotransporte en estos sistemas, no están relacionados con fenómenos de doble intercambio. La ventaja de este compuesto es la alta respuesta magnetorresistiva a bajos campos (Figura I.10a), incluso a temperatura ambiente. En la Figura I.10b, donde se representa la MR normalizada con respecto a la MR máxima alcanzada a 5 T en función del campo de varios compuestos, se observa que este valor es relativamente mayor que en otros sistemas.<sup>39,40,41,42</sup>

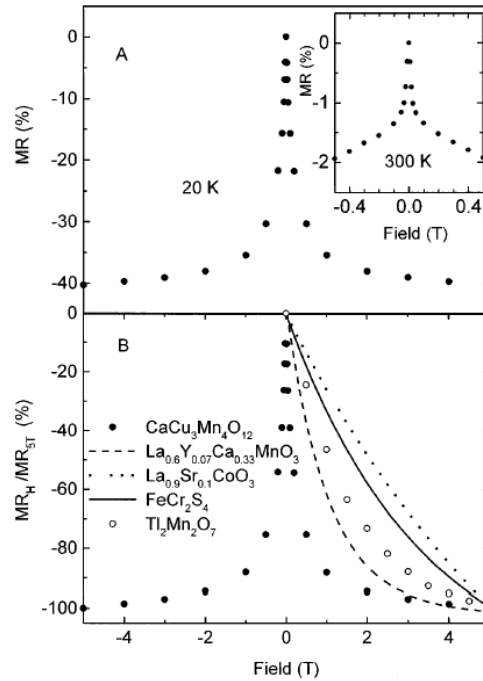


Figura I.10. a) Magnetorresistencia en función del campo magnético para  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  a 20 K y 300 K. b)  $\text{MR}_H/\text{MR}_{5T}$  como función de H para diversos materiales magnetorresistivos.<sup>36</sup>

Estudios teóricos sobre las propiedades magnetoelectrónicas se llevaron a cabo por Weth y Pickett<sup>43</sup> utilizando el método de densidad funcional LAPW (Linearized Augmented Plane-Wave), demostrándose que este material posee una alta polarización de espín; aspecto esencial en la magnetorresistencia extrínseca. En la estructura de bandas (Figura I.11) se observa la naturaleza semiconductora del material en ambas polarizaciones de espín. Los gaps directos calculados son de 0.50 eV para los espines “up” (portadores mayoritarios) y 0.18 eV para los “down” (portadores minoritarios). La Figura I.12 muestra la densidad de estados ocupados alrededor del gap. Se puede observar cómo tanto en la parte superior (espines “up”) como en la inferior (espines “down”) hay un gap. Hay que destacar que el máximo de la

banda de valencia ocurre para los espines “down” y el mínimo de la banda de conducción es para los espines “up”.

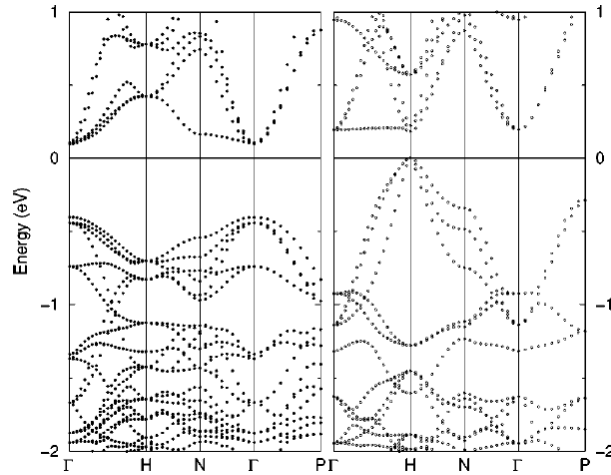


Figura I.11. Estructura electrónica de bandas cerca de la energía del gap para espines “up” (panel izquierdo) y “down” (panel derecho). El máximo de la banda de valencia ocurre para espín “down” y el mínimo de la banda de conducción ocurre para los espines “up”.<sup>43</sup>

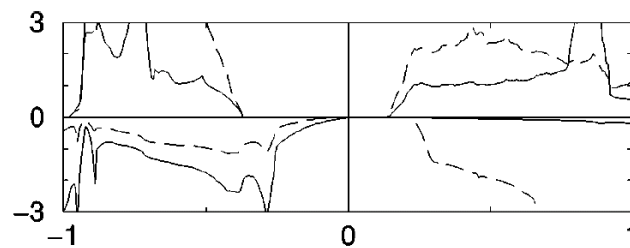


Figura I.12. Densidad de estados ocupados cerca del nivel de Fermi. La contribución del Cu está en línea continua y la del Mn en discontinua. La parte superior es para los espines “up” y la inferior para los “down”.<sup>43</sup>

Teniendo en cuenta el estudio teórico de la estructura de bandas, se puede justificar el origen de la magnetorresistencia, intrínseca y extrínseca. Como se ha comentado anteriormente la componente intrínseca no está asociada a fenómenos de doble intercambio, sino que está relacionada con la reducción del gap por la aplicación de un campo magnético externo. Es decir, dentro de un dominio magnético simple o monodominio (monocristal), la concentración de portadores depende intrínsecamente del campo aplicado ya que al aplicarlo

se produce un corrimiento de las bandas “up” y “down” de magnitud  $\frac{1}{2}(g_v+g_c)\mu_B B$ , donde  $g_v$  y  $g_c$  son los factores  $g$  de la banda de valencia y de conducción respectivamente. Si  $B$  se aplica paralelo a  $M$ , el gap se estrecha y por tanto la densidad de portadores aumenta. El cambio en la densidad de portadores viene dado por:

$$\left| \frac{d \log n}{dB} \right| = \frac{1}{2} \bar{g} \frac{\mu_B}{k_B T}$$

donde  $\bar{g}$  es el factor  $g$  medio de los electrones y los huecos. Esta componente intrínseca destaca a valores altos de campo magnético aplicado.

Por otro lado, la componente extrínseca, magnetorresistencia túnel, está relacionada con el *scattering* de los portadores debido a su polarización de espín, y es proporcional a la imanación del sistema y al grado de polarización; esta componente es similar a la que se da en todos los óxidos con magnetorresistencia colosal. Para muestras granulares como son las nuestras, la componente extrínseca predomina sobre la componente intrínseca de la magnetorresistencia, especialmente cuando la polarización de los portadores es total, como parece ser el caso en estos compuestos. Se basa en el hecho de que, debido a la polarización de espín, la conductividad entre dos granos vecinos  $i$  y  $j$  se lleva a cabo mediante procesos túnel en las fronteras entre los granos, que es proporcional al  $\cos(\theta_{ij}/2)$ , siendo  $\theta_{ij}$  el ángulo que forman las direcciones de los momentos magnéticos de ambos granos. Si el grado de polarización es del 100%, la corriente es cero cuando los momentos están alineados antiparalelos y máximo cuando están paralelos. La componente extrínseca de la magnetorresistencia tiene su mayor efecto a campos magnéticos relativamente bajos que permiten orientar la imanación de los granos en sentido paralelo al campo externo aplicado.

## 1.5. PEROVSKITAS $A_2BB'O_6$ DE IRIDIO Y RUTENIO

El estudio de óxidos de metales de transición con estructura doble perovskita,  $A_2BB'O_6$ , empezó a principios de los años 50, y la mayoría de estas fases se describieron desde finales de los años 50 hasta mediados de los 70. A finales de los años 90, las dobles perovskitas con orden en B adquirieron notable importancia debidos al descubrimiento de propiedades magnetorresistivas en el compuesto  $Sr_2FeMoO_6$ ,<sup>44</sup> y a la observación de superconductividad

en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{YRu}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_6$ .<sup>45</sup> Además, dentro de este tipo de materiales se pueden encontrar compuestos con propiedades tales como alta temperatura de Curie<sup>46</sup> ( $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ ,<sup>47</sup>  $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ <sup>48</sup>), transiciones metal-aislante<sup>49,50,51</sup> y *half-metals*.<sup>52</sup>

Con el mismo atractivo que el estudio de las propiedades físicas, la determinación y caracterización de la estructura cristalina supone un interesante reto en la química del estado sólido, si bien estos óxidos adoptan una amplia variedad de estructuras en función de la composición, presión y temperatura; además de poder establecerse el paradigma “relación estructura-propiedades”. La mayoría de los compuestos con estructura perovskita ordenada se han descrito en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$  (raramente en  $I2/m$  o  $P2_1/m$ ) o en el grupo espacial cúbico  $Fm-3m$ . Un menor número de los compuestos pertenecientes a esta familia se definen con simetría tetragonal, de los cuales, la mayoría cristaliza en el grupo espacial  $I4/m$ , aunque se han descrito fases en los grupos  $I4/mmm$ ,  $I4mm$ ,  $P4_2/n$ ,  $P4_2m$ ; la simetría romboédrica, ortorrómbica o incluso triclinica también explica la estructura de alguna de estas fases.

Esta variedad de simetrías se debe a que las dobles perovskitas ofrecen la posibilidad de acomodar numerosos cationes en diversos estados de oxidación, hasta el punto, que pueden albergar en su estructura prácticamente a cualquier elemento de la Tabla Periódica. La versatilidad de las estructuras tipo doble perovskita permite modular y diseñar materiales con determinadas propiedades que puedan ser potencialmente interesantes en aplicaciones tecnológicas.

Las dobles perovskitas con metales de transición  $4d$  y  $5d$  (Mo-Rh y W-Ir) en la posición B han supuesto un campo activo en la investigación durante décadas. En esta familia de compuestos, es particularmente interesante la relación que se establece entre las interacciones de Coulomb, el acoplamiento spin-órbita y los grados de libertad de la red, pues ha supuesto un escenario perfecto en el que desarrollar teorías y descubrir nuevos comportamientos. En los metales con orbitales  $3d$ , considerados como orbitales localizados, se potencian las interacciones electrón-electrón, y por tanto, las interacciones de Coulomb son dominantes respecto al resto de componentes, es decir, interacciones debidas al acoplamiento spin-órbita o al acoplamiento red-electrón se vuelven despreciables. Sin embargo, en los orbitales  $4d$  y más pronunciadamente en los  $5d$ , el efecto del acoplamiento spin-órbita deja de ser despreciable y la energía debida a este efecto es del orden de la energía coulombiana. En esta

situación, la estructura electrónica se ve modificada, y es posible que tenga lugar la aparición de nuevas fases, lo que podría explicar el creciente interés por los óxidos  $4d$  y  $5d$ .

Los óxidos de rutenio e iridio muestran, generalmente, conductividad eléctrica debido al tamaño de los orbitales  $nd$ , aunque hay diversas excepciones como es el  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ ,<sup>53</sup> que es un aislante de Mott; comportamiento controlado por el fuerte acoplamiento spin-órbita de los orbitales  $5d$ . A pesar de la similitud química entre el Ru y el Ir hay numerosos ejemplos en los que se observan propiedades muy diferentes, así el  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ <sup>54</sup> presenta una estructura laminar similar al  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  y es un ejemplo excepcional de un superconductor  $4d$ . Otro ejemplo que ilustra las diferencias entre ambos metales es la perovskita simple  $\text{ABO}_3$ , si bien el  $\text{SrRuO}_3$ <sup>55</sup> es un ejemplo inusual de óxido  $4d$  ferromagnético y con simetría ortorrómbica ( $Pbnm$ ) a temperatura ambiente, el correspondiente compuesto de iridio,  $\text{SrIrO}_3$ ,<sup>56</sup> es un metal paramagnético con simetría monoclinica.

Desde el descubrimiento del ferromagnetismo en el compuesto  $\text{SrRuO}_3$ , se han llevado a cabo diversas sustituciones en ambas posiciones, A y B,<sup>57,58,59,60,61,62</sup> para mejorar las propiedades y aumentar la temperatura de Curie, y prácticamente sin excepción, el resultado del dopaje ha contribuido a disminuir la temperatura de orden magnético. En la perovskita de iridio  $\text{SrIrO}_3$ , por el contrario, sólo se han descrito algunas sustituciones,<sup>63</sup> por lo que la introducción de elementos metálicos con distintos comportamientos químicos, tales como metales alcalinotérreos, de transición y del bloque  $p$  es una prometedora opción en el desarrollo de nuevos materiales.

La obtención de compuestos con fórmula  $\text{Sr}_2\text{BIrO}_6$ , donde B representa cationes divalentes, trivalentes y tetravalentes de distinta naturaleza ha sido posible gracias a la amplia variedad de estados de oxidación que el iridio puede adoptar.

El estudio de distintos compuestos con iridio en estados de oxidación,  $\text{Ir}^{4+}$  ( $d^5$ ),  $\text{Ir}^{5+}$  ( $d^4$ ) e  $\text{Ir}^{6+}$  ( $d^3$ ), es una de las motivaciones de esta Tesis Doctoral. El estado de oxidación más común es  $\text{Ir}^{4+}$  ( $d^5$ ), y debe su mayor estabilidad frente a otros estados de oxidación al mayor desdoblamiento del campo del cristal ( $10Dq$ ). Sin embargo, la estabilización de estados de oxidación superiores, penta y hexavalente, es posible controlando tres factores fundamentalmente: i) la estructura local que controla la energía y por tanto la ocupación de los orbitales  $d$ , ii) la energía del campo del cristal y, iii) la presión de oxígeno durante el

proceso de síntesis. Los dos primeros factores pueden ser responsables de la distribución electrónica en los orbitales  $d$ , y por tanto de la distribución electrónica total, del estado de oxidación y de la covalencia de enlace Ir-O. Como se detallará a continuación, en los estudios magnéticos realizados, se ha advertido la presencia de distintos fenómenos físicos en función de la valencia del iridio, lo que hace el estudio de este elemento extremadamente interesante.

La presencia de iridio en estado de oxidación tetravalente localizado en la posición B de la perovskita, se ha descrito diversos en sistemas tales como  $\text{La}_2\text{B}^{2+}\text{IrO}_6$  <sup>64</sup> o  $\text{Sr}_2\text{B}\text{IrO}_6$  con B= Tb y Ce. <sup>65</sup> En todos los casos, los óxidos cristalizan en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$  y exhiben comportamiento antiferromagnético. En el compuesto B= Ce, donde el único ion paramagnético es el iridio, se puede estudiar el comportamiento magnético de dicho catión de manera individual. Como puede observarse en la Figura I.13, donde se representa la evolución térmica de la susceptibilidad magnética, el compuesto B= Ce sufre una transición antiferromagnética a 21 K debido al ordenamiento de los espines de los cationes iridio. El catión  $\text{Ir}^{4+}$ , como consecuencia del fuerte campo del cristal al que se encuentra sometido, adopta una configuración de bajo espín que corresponde a un momento cuántico de espín igual a  $S=1/2$  y un momento magnético efectivo calculado de  $1.73 \mu_B$ . Según estos datos, es de esperar una superestructura con los sitios octaédricos ocupados alternativamente por los cationes  $\text{Ir}^{4+}$  con los espines ordenados antiparalelamente.

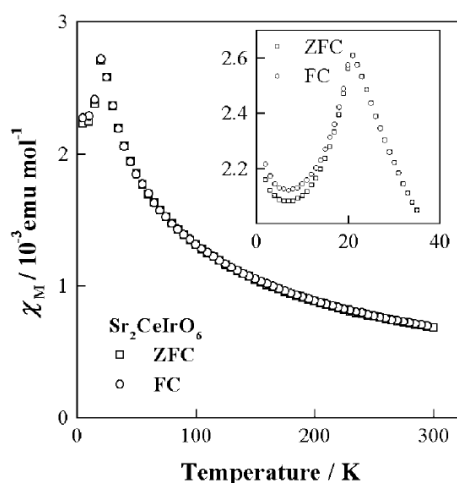


Figura I.13. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura del compuesto  $\text{Sr}_2\text{CeIrO}_6$ . <sup>64</sup>



Dentro de la familia de compuestos que ocupa nuestro estudio,  $\text{Sr}_2\text{BIrO}_6$ , las perovskitas con  $\text{B} = \text{Ln}, \text{Sc}, \text{Fe}$  y  $\text{Co}$  contienen en su estructura  $\text{Ir}^{5+}$ . Este catión puede presentar, en un entorno octaédrico, dos configuraciones electrónicas, sin embargo, debido al efecto del campo del cristal, se espera encontrar una configuración  $t_{2g}^4 e_g^0$ , que corresponde a un término  $^3T_{1g}$  en el estado fundamental, desdoblado en tres estados por efecto del acoplamiento spin-órbita. Por tanto, el término del estado fundamental es  $S=0$  y el catión  $\text{Ir}^{5+}$  es un catión diamagnético.

Los compuestos mencionados como ejemplos anteriormente han sido definidos en los grupos espaciales monoclinico  $P2_1/n$  ( $\text{B} = \text{Ln}$  y  $\text{Sc}$ ),<sup>66</sup>  $I2/m$  ( $\text{B} = \text{Co}$ )<sup>67</sup> y triclínico  $I-1$  ( $\text{B} = \text{Fe}$ )<sup>68</sup> y en los casos en los que los cationes  $\text{B}$  son paramagnéticos, se observa presencia de estructuras antiferromagnéticas debido al acoplamiento antiparalelo de los espines de dichos cationes. La variedad de grupos espaciales en los que se definen estos compuestos corroboran la existencia de la amplia gama de estructuras cristalinas que estas fases pueden adoptar, como se mencionó anteriormente.

En el caso de los compuestos en los que se ha estabilizado  $\text{Ir}^{6+}$ , como ejemplos más representativos se encuentran las perovskitas  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  (G.E.  $P2_1/n$ ) y  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$  (G.E.  $Fm-3m$ ) estudiadas por Demazeau *et al.*<sup>69</sup> La configuración electrónica  $d^3$  corresponde al término del estado fundamental  $^4A_{2g}$  independientemente del esquema de desdoblamiento debido al campo del cristal y debido al acoplamiento spin-órbita. Los orbitales semillenos interaccionan entre sí dando lugar a un comportamiento antiferromagnético a baja temperatura. La interacción se explica mediante interacciones de super-superintercambio a través de los orbitales  $p$ , que se ven reforzadas cuando las distancias  $\text{Ir}^{6+}-\text{Ir}^{6+}$  se acortan.

En estos compuestos cabe esperar un momento magnético experimental inferior al calculado, pues la contribución debido al acoplamiento espín-órbita disminuye el valor correspondiente al momento *spin-only* ( $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{so}}(1-4\lambda/10Dq)$ ), sin embargo, los resultados confirman que los momentos magnéticos experimentales son próximos al correspondiente *spin-only*. Este hecho está directamente relacionado con la energía del campo cristalino, que dada su magnitud, hace despreciable al término  $4\lambda/10Dq$ .

Finalmente, merece la pena mencionar la existencia de fases con estructura perovskita que contienen  $\text{Ir}^{3+}$  ( $\text{LS-}d^6$ ) en coordinación octaédrica,<sup>70</sup> lo que verifica la habilidad de este

elemento para adoptar diversos estados de oxidación estables en la posición B de la perovskita.

Respecto a los compuesto de rutenio, en esta Tesis Doctoral se ha centrado la atención en dos familias de compuestos con fórmula general  $\text{Ln}_2\text{BRuO}_6$  (B= Mn y Ni), pues la combinación de estos metales de transición con rutenio prometen producir materiales con gran potencial, máxime cuando las manganitas ( $\text{RMnO}_3$ <sup>71,72,73,74,75,76</sup>) y los niquelatos ( $\text{RNiO}_3$ <sup>77,78,79,80</sup>) son sistemas extremadamente interesantes. Los compuestos con Ln= La han sido descritos previamente dando lugar a numerosas publicaciones. La perovskita  $\text{La}_2\text{MnRuO}_6$  descrita inicialmente por Galasso y Darby;<sup>81</sup> cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $Pbnm$ <sup>82</sup>. En el caso del correspondiente óxido  $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ <sup>83,84,85,86,87</sup> la asignación de la simetría adecuada no ha sido trivial, pues se ha producido cierta controversia entre distintos autores a la hora de definir la estructura con simetría monoclinica u ortorrómbica, siendo finalmente la opción más adecuada la simetría monoclinica con el grupo espacial  $P2_1/n$ .

Las propiedades magnéticas de estos rutenatos dependen de la distribución de los cationes B en los sitios octaédricos, lo que resulta muy atractivo teniendo en cuenta que la fases con B= Ni presentan orden tipo NaCl y comportamiento antiferromagnético, mientras en el caso de B= Mn donde los cationes B se distribuyen al azar, se observa un comportamiento ferromagnético.

En el compuesto  $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$  las valencias de los cationes son  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ru}^{4+}$  cuya configuración electrónica corresponde a  $t_{2g}^6 e_g^2$  y  $t_{2g}^4 e_g^0$  respectivamente. Suponiendo que el comportamiento magnético se produce mediante el acoplamiento entre ambos cationes, la naturaleza de la interacción será ferromagnética. Sin embargo, el comportamiento observado a partir de las medidas experimentales (Figura I.14) corresponde a un material antiferromagnético, y por tanto, se asume que las interacciones magnéticas que originan este comportamiento son debidas al acoplamiento entre los cationes  $\text{Ni}^{2+}$ , que son predominantes.

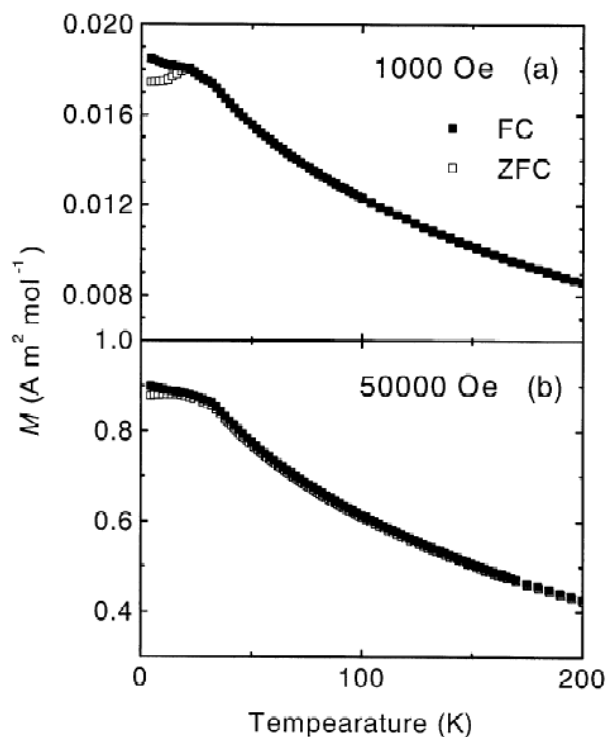


Figura I.14. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura del compuesto  $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ .<sup>84</sup>

Por otro lado, en el compuesto  $\text{La}_2\text{MnRuO}_6$  las interacciones magnéticas que dan como resultado un comportamiento tipo ferromagnético tienen lugar vía  $\text{Mn}(e_g^1)\text{-O-Ru(IV)-O-Mn}(e_g^1)$  y  $\text{Mn}(e_g^1)\text{-O-Mn}(e_g^1)$ . Aunque se producen interacciones cooperativas en este material, el momento observado es muy inferior al esperado como consecuencia de la existencia de cierta frustración debido al desorden catiónico. En este caso, la distribución al azar de los momentos magnéticos se compensa con la fuerte hibridación Mn-Ru, que produce el “congelamiento” de las orientaciones de los espines  $e_g$  del  $\text{Mn}^{3+}$ .

- <sup>1</sup> V. M. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII-VIII" Skrifter Norske Videnskaps Akademi, Oslo, 1926.
- <sup>2</sup> A.M. Glazer, **Acta Cryst. B** 28, 3384, (1972)
- <sup>3</sup> H.D. Megaw, C.N.W. Darlington, **Acta Cryst. A** 31, 161, (1975)
- <sup>4</sup> K.S. Aleksandrov, **Kristallografiya** 21 (2), 249, (1976)
- <sup>5</sup> M. O'Keeffe, B.G. Hyde **Acta Cryst. B** 33, 3802, (1977)
- <sup>6</sup> R. Deblieck, **Acta Cryst. A** 42, 318, Part 5, (1986)
- <sup>7</sup> N.W. Thomas, **Acta Cryst. B** 45, 337, (1989)
- <sup>8</sup> P.M. Woodward, **Acta Cryst. B** 53, 32, Part 1, (1997)
- <sup>9</sup> C.J. Howard, H.T. Stokes **Acta Cryst. B** 54, 782, (1998)
- <sup>10</sup> T. Nagai, M. Sugiyama, M. Sando, K. Nihara, **Japanese J. Appl. Phys.** 36, 1146, (1997)
- <sup>11</sup> Tesis Doctoral Abul Kalam Azad, **Göteborg University** (2004)
- <sup>12</sup> H. D. Megaw, **Trans. Faraday Soc.** 42, A224-A231 (1946)
- <sup>13</sup> M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor y K. R. Poeppelmeier, **Progr. Solid State Chem.** 22, 197 (1993)
- <sup>14</sup> K. E. Stitzer, M. D. Smith, H. zur Loye **Solid State Sciences** 4, 311, (2002)
- <sup>15</sup> S. Ray, A. Kumar, S. Majumdar, E.V. Sampathkumaran, D.D. Sarma, **J. of Phys.: Cond. Matter.** 13, 607, (2001)
- <sup>16</sup> N. Kashima, K. Inoue, T. Wada, Y. Yamaguchi, **Appl Phys A-Mater.** 74, S805, 1, (2002)
- <sup>17</sup> U. Amador, C.J.D. Hetherington, E. Moran, M.A Alario-Franco, **J. Solid State Chem.** 96 (1), 132, (1992)
- <sup>18</sup> K. Yoshii, H. Abe, M. Mizumaki, H. Tanida, N. Kawamura **J Alloy Compd.** 348 (1-2), 236, (2003)
- <sup>19</sup> M.J. Davis, S.J. Mugavero III, K.I. Glab, M.D. Smith, H.-C. zur Loye, **Solid State Sci.** 6, 413, (2004)
- <sup>20</sup> Masaki Azuma, Shingo Kaimori, Mikio Takano, **Chem. Mater.** 10, 3124, (1998)
- <sup>21</sup> F. Galasso, J.R. Barrante, L. Katz, **J. Amer. Chem. Soc.** 83, 2830 (1961)
- <sup>22</sup> Y. Doi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, A. Tobo, K.i Ohoyama, Y. Yamaguchi, **J. Mater. Chem.** 11, 3135, (2001)
- <sup>23</sup> K. E. Stitzer, M. D. Smith, W. R. Gemmill, H. zur Loye, **J. Am. Chem. Soc.** 124 (46), 1387, (2002)

- <sup>24</sup> P. Lightfoot y P. D. Battle, **J. Solid State Chem.**, 89, 174,(1990)
- <sup>25</sup> F. Sher y J. P. Attfield, **Solid St Science**. 8, 277, (2006)
- <sup>26</sup> G. King y P. M. Woodward, **J. Mater. Chem.** 20, 5785 (2010)
- <sup>27</sup> P. K. Davies, H. Wu, A. Y. Borisevich, I. E. Molodetsky and L. Farber ,**Annu. Rev. Mater. Res.** 38, 369, (2008)
- <sup>28</sup> J.A. Alonso, E. Mzayek, I. Rasines, **J. Sol. State Chem.** 84, 16-22 (1990)
- <sup>29</sup> J. Chenavas et al., **J. Solid State Chem.** 14, 25 (1975)
- <sup>30</sup> M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner y A.W. Sleight, **J. Solid State Chem.** 151, 323 (2000)
- <sup>31</sup> W. Kobayashi, I.Terasaki, J-I., I. Tsukada, Y. Ando, **Journal of the Physical Society of Japan** 73, 2373 (2004)
- <sup>32</sup> H. Shiraki, T. Saito, T. Yamada, M. Tsujimoto, M. Azuma, H. Kurata, S. Isoda, M. Takano y Y. Shimakawa, **Phys. Rev. B** 76 140403 (2007)
- <sup>33</sup> J. A. Alonso, J. Sánchez-Benítez, A. de Andrés, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais y J. L. Martínez, **Appl. Phys. Lett.** 83, 2623 (2003)
- <sup>34</sup> T. Saito, W. Chen, M. Mizumaki, P. Attfield y Y. Shimakawa, **Phys. Rev. B.** 82, 024426 (2010)
- <sup>35</sup> Y. Shimakawa, **Inorg. Chem.** 47, 8562, (2008)
- <sup>36</sup> Z. Zeng, M. Greenblatt, M. A. Subramanian, M. Croft, **Phys. Rev. Lett.** 82, 3164 (1999)
- <sup>37</sup> J.B. Goodenough, **Magnetism and the Chemical Bond** (Interscience Publishers, New York, 1963)
- <sup>38</sup> Zeng et al., **J. Sol. Stat. Chem.** 147, 185 (1999)
- <sup>39</sup> S. Jin et al., **Appl. Phys. Lett.** 66, 382 (1995)
- <sup>40</sup> Y. Shimakawa, Y. Kubo y T. Manako, **Nature (London)** 379, 53 (1996)
- <sup>41</sup> A.P. Ramirez, R.J. Cava, y J. Krajewski, **Nature (London)** 386, 156 (1997)
- <sup>42</sup> R. Mahendiran et al., **J. Phys. Condens. Mater.** 7, L561 (1995)
- <sup>43</sup> R. Weht and W.E. Pickett, **Phys. Rev. B** 65, 14415 (2001)
- <sup>44</sup> K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, **Nature** 395, 677, (1998)
- <sup>45</sup> H. A.Blackstead, J D Dow, D R Harshman, W B Yelon, M X Chen, M K Wu, D Y Chen, F Z Chien y D B Pulling, **Phys. Rev. B** 61 214412, (2001)
- <sup>46</sup> D. Serrate, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, **J. Phys.: Condens.Matter** 19, 023201 (2007).

- <sup>47</sup> H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki, y Y. Tokura **Appl. Phys. Lett.** 81, 328 (2002)
- <sup>48</sup> Y. Krockenberger, K. Mogare, M. Reehuis, M. Tovar, M. Jansen, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, F. Bultmark, A. Delin, F. Wilhelm, A. Rogalev, A. Winkler, y L. Alff, **Phys. Rev. B** 75, 020404 (2007)
- <sup>49</sup> A. A. Aligia, P. Petrone, J. O. Sofo, y B. Alascio, **Phys. Rev. B** 64, 092414 (2001)
- <sup>50</sup> H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama, y Y. Tokura, **Phys. Rev. B** 65, 144404 (2002)
- <sup>51</sup> A. Poddar, S. Das, **Physica B** 344, 325 (2004)
- <sup>52</sup> J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal, y D. D. Sarma, **Phys. Rev. B** 68, 144431 (2003)
- <sup>53</sup> B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, T. Arima, **Science**, 323, 1329 (2009)
- <sup>54</sup> S. J. Moon, M. W. Kim, K. W. Kim, Y. S. Lee, J.-Y. Kim, J.-H. Park, B. J. Kim, S.-J. Oh, S. Nakatsuji, Y. Maeno, I. Nagai, S. I. Ikeda, G. Cao, y T. W. Noh, **Phys. Rev. B** 74, 113104 (2006)
- <sup>55</sup> A. Callaghan, C. W. Moeller y R. Ward, **Inorg. Chem.** 5, 1572, (1966)
- <sup>56</sup> J. M. Longo, J. A. Kafalas y R. J. Arnott **J. Solid State Chem.** 3, 174 (1971)
- <sup>57</sup> G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow y R. P. Guertin, **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.** 56, 321, (1997)
- <sup>58</sup> R. A. Ricciardo, H. L. Cuthbert, P. M. Woodward, Q. D. Zhou, B. J. Kennedy, Z. M. Zhang, M. Avdeev y L. Y. Jang, **Chem. Mater.**, 22, 3369, (2010)
- <sup>59</sup> L. Pi, A. Maignan, R. Retoux y B. Raveau, **J. Phys.: Condens. Matter.** 14, 7391 (2002)
- <sup>60</sup> B. Dabrowski, S. Kolesnik, O. Chmaissem, T. Maxwell, M. Avdeev, P. W. Barnes y J. D. Jorgensen, **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.** 72, 054428 (2005)
- <sup>61</sup> B. J. Kennedy y Q. Zhou, **Solid State Commun.** 147, 208 (2008)
- <sup>62</sup> I. Qasim, B. J. Kennedy, Z. M. Zhang, M. Avdeev y L. Y. Jang, **J. Phys.: Condens. Matter.** 23, 435401, (2011)
- <sup>63</sup> I. Qasim, B. J. Kennedy y M. Avdeev, **J. Mater. Chem. A** 1, 3127 (2013).
- <sup>64</sup> R.C. Currie, J.F. Vente, E. Frikkee, D.J.W. IJdo, **Journal of Solid State Chem.** 116, 199 (1195)
- <sup>65</sup> D. Harada, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, K. Ohoyama y Y. Yamaguchi, **J. Phys.: Condens. Matter.** 12, 3229, (2000)
- <sup>66</sup> M. Wakeshima, D. Harada y Y. Hinatsu, **J. Alloys and Compounds** 287, 130 (1999)

- <sup>67</sup> D. Mikhailova, N. Narayanan, W. Gruner, A. Voss, A. Senyshyn, D. M. Trots, H. Fuess, y H. Ehrenberg, **Inorg. Chem.** 49, 10348 (2010)
- <sup>68</sup> P. D. Battle, G.R. Blake, T.C. Gibb y J.F. Vente, **J. Solid State Chemistry** 145, 541 (1999)
- <sup>69</sup> D.Y. Jung and G. Demazeau, **J. Solid State Chemistry** 115, 447 (1995)
- <sup>70</sup> D.Y. Jung , G. Demazeau y J.H Choy, **J. Mater. Chem.** 5, 517 (1995)
- <sup>71</sup> J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, y M. T. Casais, **Eur. J. Solid State Inirg. Chem.** 33, 331, (1996)
- <sup>72</sup> J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. Macmanus-Driscoll, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Cohen y M. T. Fernández-Díaz, **J. Mater. Chem.** 7, 2139 (1997)
- <sup>73</sup> L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, J. A. Alonso, y L. F. Cohen, **Phys. Rev. B** 60,12184 (1999)
- <sup>74</sup> S. Hébert, B. Wang, A. Maignan, C. Martin, R. Retoux y B. Raveau, **Soli. State Comm.** 123, 311 (2002)
- <sup>75</sup> J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, y M. T. Casais, **Inorg. Chem.** 39, 917 (2000)
- <sup>76</sup> J. Töpfer y J.B. Goodenough, **J. Mater. Chem.** 130, 117 (1997)
- <sup>77</sup> J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M. T. Casais, M. A. G. Aranda, y M.T. Fernández-Díaz, **J. Am. Chem. Soc.** 121, 4754 (1999)
- <sup>78</sup> J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J.L. García-Muñoz, M.T. Fernández-Díaz, y M. A. G. Aranda **Phys. Rev. B** 64, 094102 (2001)
- <sup>79</sup> M.T. Fernández-Díaz, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J.L. García-Muñoz, y M. A. G. Aranda, **Physica B.** 276-278, 218-221 (2000)
- <sup>80</sup> Y. Bodenthin, U. Staub, C. Piamonteze, M. García-Fernández, M.J. Martínez-Lope y J. A. Alonso, **J. Phys.: Condens. Matter** 23, 036002 (2011)
- <sup>81</sup> F. Galasso, W. Darby, **Inorganic Chemistry** 4, 71 (1965)
- <sup>82</sup> N. Kamegashira, T. Mori, A. Imamura, Y.Hinatsu, **J. Alloys and Compounds** 302 L6–L11 (2000)
- <sup>83</sup> P.A. Seinen, F.P.F van Berkel, W.A Groen, D.J.W. Ijdo, **Materials Research Bulletin** 22 (4), 535 (1987)
- <sup>84</sup> P.D. Battle, C.W. Jones, **Materials Research Bulletin** 22 (12), 1623 (1987)
- <sup>85</sup> K. Yoshii, H. Abe, M. Mizumaki, H. Tanida, N. Kawamura, **Journal of Alloys and Compounds** 348 (1-2), 236 (2003)
- <sup>86</sup> M. Gateshki, J.M. Igartua, Y. Brouard, **Materials Research Bulletin** 38, 1661 (2003)
- <sup>87</sup> I. Fernandez, R. Greatrex, N. N. Greenwood, **Journal of Solid State Chemistry** 32, 97 (1980)





## **CAPÍTULO II. Métodos experimentales**



En este capítulo se describen los métodos experimentales empleados en la síntesis y caracterización de las muestras estudiadas a lo largo de esta Tesis Doctoral. La preparación de las muestras, caracterización por difracción de rayos x (DRX) y las medidas magnéticas, de transporte y magnetotransporte se han llevado a cabo en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Los experimentos de difracción de neutrones se realizaron en el Instituto Laue-Langevin (ILL) en Grenoble (Francia); las medidas de espectroscopía Mössbauer en la Universidad Lomonosov de Moscú y las medidas de absorción de rayos x en la línea X-19A de Brookhaven National Synchrotron Light Source.

## II.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras sintetizadas en este trabajo pertenecen a las familias de dobles pervoskitas, con orden 1:3 en la posición A:  $AA_3B_4O_{12}$  o con orden 1:1 en posición B:  $A_2BB'O_6$ . La química de estos compuestos es muy complicada, pues su síntesis se ve afectada por un gran número de factores. En el primer caso, la estabilización de metales con estados de oxidación inusuales requiere métodos de síntesis poco convencionales y condiciones extremas de presión y temperatura. Por otro lado, durante la preparación de perovskitas dobles se han de considerar aspectos como el desorden de los cationes en la posición B, que afecta considerablemente a las propiedades físicas de estos compuestos. Para ello, es preciso trabajar en las condiciones oxidantes o reductoras adecuadas que permitan obtener los correctos estados de oxidación de los metales de transición involucrados. Esto requiere el perfecto ajuste de las condiciones de síntesis (temperatura, tiempo de tratamiento, concentración y flujo de  $O_2$ ) que evite la estabilización de estados de oxidación no deseados y la formación de fases secundarias o impurezas, difíciles de eliminar a posteriori.

Dependiendo de las características de cada fase, la obtención de los compuestos finales se ha llevado a cabo utilizando una gran variedad de reactivos (óxidos, carbonatos, nitratos, etc.) en unas condiciones de reacción específicas, que se detallarán a continuación en este apartado.

### II.1.1. Método cerámico

El método cerámico, también conocido como síntesis en estado sólido, es el procedimiento más usado en la preparación de sólidos policristalinos. Consiste en la reacción directa entre óxidos u otras sales de los metales involucrados (carbonatos, nitratos, oxalatos, etc.) en las proporciones molares adecuadas y a temperaturas suficientemente altas, que favorezcan la difusión en estado sólido de los cationes y aniones a través de la red cristalina, dando lugar a la fase deseada. Este método se va a utilizar para sintetizar perovskitas termodinámicamente estables siempre que los reactivos de partida reaccionen con facilidad sin riesgo de descomposición o volatilización.

Las cantidades estequiométricas de los reactivos de partida se mezclan mediante molienda en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla homogénea. Esta mezcla se somete a tratamientos térmicos sucesivos a altas temperaturas (900-1400 °C) durante largos periodos de tiempo, con moliendas intermedias que favorecen la homogeneidad de las muestras, disminuyen el tamaño de partícula y por tanto, aumentan la reactividad. La reacción tiene lugar en estado sólido en las interfases en dos etapas, y supone la rotura y formación de enlaces químicos, lo cual requiere una elevada energía de activación. En primer lugar, se produce la nucleación del nuevo sólido y posteriormente el proceso continúa con el crecimiento de la interfase. La velocidad de la reacción está limitada por la difusión de los cationes.

La reactividad de los óxidos en el método cerámico está condicionada por la carga y radio de los iones involucrados y por el tamaño de las partículas; a mayor carga y menor tamaño iónico, la polarización del entorno aumenta y dificulta la movilidad de los cationes, necesitándose, en general, mayores temperaturas de síntesis. Un menor tamaño de partícula, y por tanto, mayor superficie de contacto, aumenta la reactividad debido a que se favorece la difusión iónica.

La elección de las condiciones de reacción está sujeta a diferentes factores que se exponen a continuación:

- Naturaleza de los reactivos: pureza, nivel de hidratación, punto de fusión, etc.
- Molienda: la activación mecanoquímica mediante una molienda muy enérgica es necesaria para obtener un tamaño de partícula reducido y mayor superficie de contacto.

Adicionalmente, se pueden preparar pastillas mediante prensado y así facilitar el contacto entre las partículas de los reactivos.

- Los crisoles han de ser inertes para evitar la reacción con los reactivos de partida. Dependiendo de las necesidades, se han utilizado crisoles de alúmina, porcelana o metales nobles como el oro y el platino.
- Atmósfera de reacción: la estabilización del estado de oxidación adecuado es esencial a la hora de obtener el producto deseado. En función de los requerimientos particulares de cada fase, se han utilizado atmósferas oxidantes, flujo de oxígeno o alta presión de oxígeno (el oxígeno actúa como reactivo y su actividad depende de la presión) para obtener estados de oxidación elevados, atmósferas inertes (flujo Ar o N<sub>2</sub>) para estados de oxidación bajos o intermedios o atmósferas reductoras (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en distintos porcentajes). Los sistemas empleados pueden ser abiertos (presión atmosférica, en aire o flujo de gas) o cerrados (alta presión).
- Tiempo de reacción y rampas de calentamiento/enfriamiento: la elección de la curva tiempo-temperatura es fundamental en el proceso de síntesis. La velocidad de calentamiento depende de la naturaleza de los reactivos, así como de la posible formación de fases secundarias. El tiempo de reacción ha de ser el necesario para que se consuman los reactivos de partida, sin que sea excesivo, para evitar la sublimación de los cationes más volátiles. El enfriamiento puede ser lento (favoreciendo la formación de fases termodinámicamente estables), donde se facilita la ordenación a larga distancia de los cationes B en las perovskitas dobles A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub>, y se obtiene una mejor oxigenación del material, o puede ser rápido (*quenching* o templado), desde la temperatura de reacción hasta temperatura ambiente.

La ventaja de este método es fundamentalmente su sencillez, sin embargo, presenta ciertos inconvenientes relacionados con la velocidad de reacción, la heterogeneidad de los productos obtenidos y la presencia de fases secundarias termodinámicamente muy estables; además, no es posible conocer el mecanismo de la reacción.

### II.1.2. Método de los citratos

El método de los citratos o método Pechini se basa en la preparación de precursores altamente reactivos mediante procesos que transcurren por vía húmeda. Consiste en la disolución de una mezcla de cationes en ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O), posterior transformación

controlada de la solución en un gel de polímero y la eliminación de la matriz de polímero para finalmente obtener el precursor del óxido con un alto grado de homogeneidad.

Durante el proceso de síntesis, los óxidos metálicos o sales de metales se introducen en una solución de ácido cítrico, y se calienta a temperatura moderada. El ácido cítrico es un ácido orgánico polifuncional con grupos alcohol y grupos carboxílicos. Por encima de 100 °C se inicia la policondensación de dicho ácido, y se empieza a formar una estructura polimérica amorfa con los iones metálicos distribuidos entre sus cadenas, que finalmente conduce a la formación de gel polimérico de citrato. Como se observa en la Figura II.1, la reacción tiene lugar en dos etapas. En un primer paso se forma un complejo tipo quelato coordinado al metal, y a continuación, se va deshidratando y polimerizando para dar lugar a un poliéster con los iones metálicos distribuidos homogéneamente. Por encima de 400 °C, comienza la oxidación y pirolisis de la matriz polimérica y se forma un óxido amorfo o precursor con un alto grado de homogeneidad y dispersión.

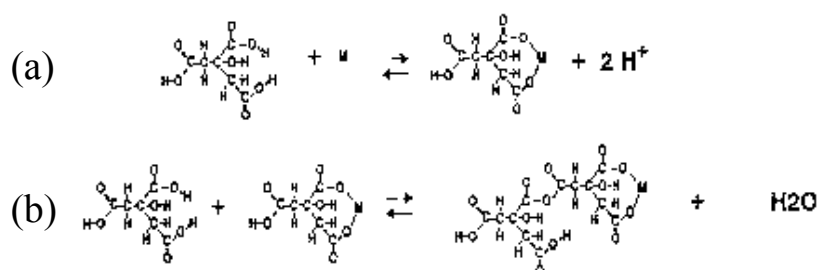


Figura II.1. Esquema de la reacción: a) formación del quelato y b) polimerización con ácido cítrico.<sup>1</sup>

El procedimiento experimental que se sigue para preparar los precursores es el siguiente: se pesan las cantidades estequiométricas de los reactivos y se añaden a una disolución al 10% de ácido cítrico en una cápsula de porcelana. Esta disolución de citratos se calienta en una placa calefactora a 250-300 °C y se mantiene con agitación magnética constante hasta que se disuelven todos los reactivos. En los casos en los que es necesario aumentar la solubilidad u oxidar alguno de los cationes involucrados, se añaden unas gotas de HNO<sub>3</sub>. La disolución resultante, contenida en una cápsula de porcelana, se mantiene en la placa calefactora hasta que se evaporan los citratos y nitratos y se forma la resina polimérica, como se muestra en la Figura II.2. La resina se seca en una estufa a 140 °C hasta que se

evapora todo el disolvente y finalmente, se procede a la eliminación del material orgánico y de los nitratos según el siguiente tratamiento térmico mostrado en la Figura II.3.



Figura II.2. Preparación de los precursores mediante el método de los citratos a) disolución de los reactivos b) adición del  $\text{HNO}_3$  c) resina seca tras el tratamiento en la estufa.

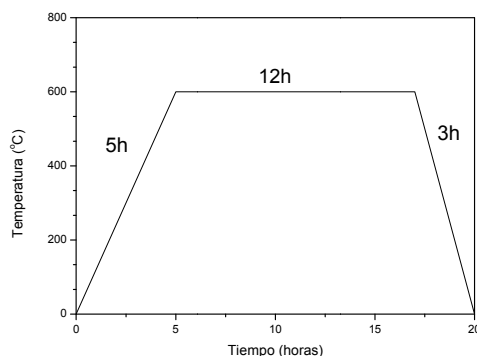


Figura II.3. Curva temperatura-tiempo empleada en la combustión de la resina.

### II.1.3. Hornos y atmósferas de reacción

Los tratamientos térmicos a alta temperatura en los diferentes tipos de hornos y atmósferas de reacción, se han utilizado para la síntesis de dobles perovskitas tipo  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , cuya preparación es altamente sensible a las condiciones de síntesis, tanto a la temperatura como a la atmósfera.

Los hornos de mufla (600-1100 °C) con resistencia Kantal y termopar tipo K, se utilizaron para realizar tratamientos térmicos de calcinación y síntesis al aire, sin atmósfera controlada (Figura II.4a). Adicionalmente, se utilizó un horno de alta temperatura (1800 °C)

con resistencia de carburos de silicio y termopar tipo S, para llevar a cabo síntesis que requieren temperaturas muy elevadas (Figura II.4b).

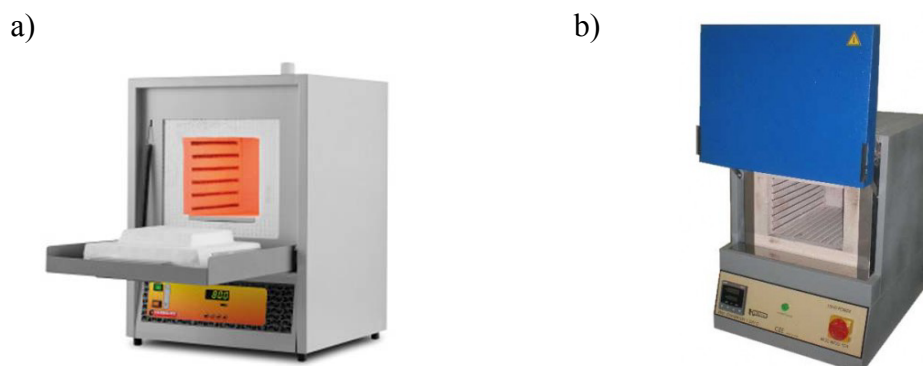


Figura II.4. a) Horno de mufla, b) Horno de alta temperatura.

La necesidad de emplear atmósferas controladas, requiere el uso de horno tubulares (hasta 1500 °C), dispuestos con un tubo de alúmina compacta, y cerrada por los dos extremos con dos tapones, uno de salida y otro de entrada de gas. El tubo es de alúmina sinterizada con una densidad del 98%, la porosidad de este material ha de ser minimizada al máximo con el fin de reducir la permeabilidad al aire y mantener la atmósfera de síntesis (Figura II.5a).

Al tapón de entrada se conecta una bala del gas correspondiente, y se deja pasar cierto flujo a través del tubo de alúmina durante unos minutos antes de iniciar el calentamiento, para eliminar el aire existente en el interior. La salida de gases se conecta a un sistema de burbujeo en aceite de silicona; entre el frasco lavador de gases que contiene aceite y el horno se sitúa otro frasco lavador vacío que evita la entrada de aceite en el horno en caso de que se produzcan reflujos. La Figura II.5b muestra el esquema del sistema utilizado. Las atmósferas utilizadas para las síntesis han sido  $O_2$  y  $N_2$ , dependiendo de los requerimientos. Los portamuestras empleados han sido navecillas de alúmina.



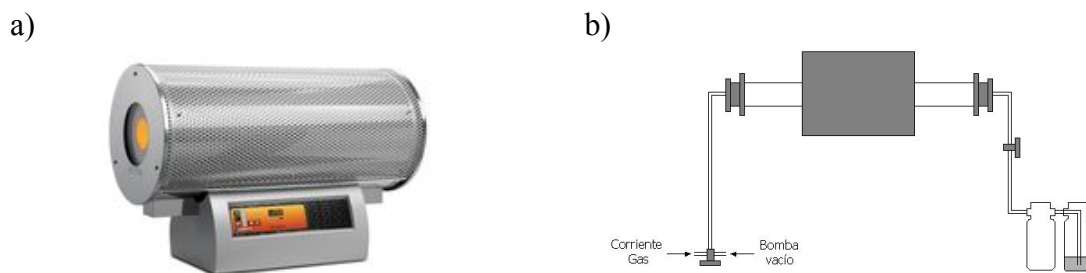


Figura II.5. a) Horno tubular carbolite, b) Esquema del circuito de gases.

Las fases con metales con estados de oxidación elevados se han preparado en horno de alta presión de oxígeno modelos HPS 3210 de la marca MORRIS (Figura II.6). Para ello, la muestra policristalina se depositó en una cápsula de oro, metal noble que soporta las condiciones oxidantes sin reaccionar con la muestra, y se introdujo en el interior de un reactor de Inconel a una presión de 200 bares. La temperatura se regula con un controlador Eurotherm 818P y la presión se monitoriza *in situ* con un transductor piezoeléctrico acoplado a un visor Eurotherm 842.



Figura II.6. Horno MORRIS utilizado para los tratamientos térmicos a alta presión de oxígeno.

#### II.1.4. Síntesis bajo presión

Los métodos de síntesis en condiciones de alta presión y temperatura dan lugar a la formación de nuevos compuestos cuya síntesis no es factible en condiciones convencionales. La presión es un parámetro termodinámico adicional a la composición y a la temperatura que provoca un fuerte impacto en los materiales, pues bajo la acción de determinada presión los sólidos sufren importantes cambios en las propiedades físicas y químicas: conductividad eléctrica, absorción óptica, propiedades magnéticas, etc. A nivel atómico, la presión actúa acortando las distancias interatómicas, lo que implica un solapamiento orbital más efectivo entre los átomos vecinos, y la modificación de las interacciones entre ellos, como consecuencia, la energía de los niveles electrónicos y propiedades tales como la energía del gap, el coeficiente de absorción o el coeficiente elástico se ven modificadas. Los cambios estructurales y los cambios en las propiedades son normalmente reversibles, y los compuestos vuelven a adoptar su estructura original cuando se elimina la presión.

La síntesis en estas condiciones consiste en la aplicación de presión externa con el objetivo de transformar los reactivos en nuevas fases o nuevos materiales. Si además de aplicar alta presión, la reacción se lleva a cabo a alta temperatura, al enfriar bruscamente bajo presión (*quenching*) la estructura y las propiedades se conservan a temperatura ambiente, dando lugar a compuestos con estructuras termodinámicamente metaestables pero cinéticamente estables que, en general, llevan asociadas propiedades interesantes como transiciones metal-aislante, superconductividad o magnetorresistencia.

Por lo tanto, al añadir la presión como parámetro adicional de síntesis, se amplía considerablemente la posibilidad de generación de nuevas fases de carácter metaestable, en el diagrama de fases presión-temperatura-composición. En este trabajo, hemos empleado la síntesis bajo presión para la estabilización de determinados estados de oxidación inusuales, inaccesibles en condiciones de presión atmosférica. A modo de resumen, podemos mencionar las siguientes ventajas de la síntesis a alta presión:

- Favorece estructuras más compactas (menor volumen) y estados de oxidación elevados o inusuales (compresión de los enlaces químicos o alta presión de un gas oxidante).
- Favorece el enlace metal-metal, produce cambios en la coordinación y cambios en la energía de los sitios cristalográficos.

- Estabiliza nuevas estructuras cristalinas; es posible la obtención de materiales metaestables.
- Suprime distorsiones en las estructuras.
- Favorece la difusión, aumentando la cinética de las reacciones en estado sólido.
- Disminuye la temperatura y el tiempo de reacción.

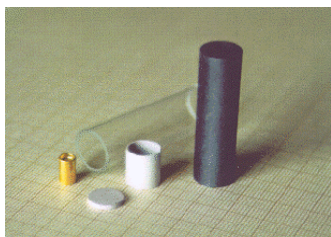
### *Prensa hidrostática de tipo “pistón-cilindro”*

La síntesis de la mayoría de los óxidos estudiados en esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo bajo condiciones de alta presión, en una prensa hidrostática de pistón-cilindro de la marca Rockland Research Co. Permite preparar muestras de 0.5-1.0 g a presiones entre 2-3.5 GPa y temperaturas de hasta 1400 °C.

Los reactivos o precursores, sintetizados previamente por el método de los citratos, se mezclan y se muelen hasta su homogeneización. A continuación, la mezcla se introduce en una cápsula de oro o platino. En los casos en los que se requieren condiciones oxidantes, además, los reactivos de partida se mezclan con  $\text{KClO}_4$  (30% en peso), que actúa como agente oxidante; al descomponerse en el interior de la cápsula, genera *in situ* una presión extra de oxígeno muy reactivo.

Los experimentos se realizaron a dos presiones diferentes, 2 GPa y 3.5 GPa, con tamaños de pistón de  $\frac{3}{4}$ " y  $\frac{1}{2}$ ", respectivamente. En el primer caso, las cápsulas de Au tienen un tamaño de 8 mm diámetro y 10 mm longitud, mientras que en el segundo son de 5x8 mm. La cápsula de Au sellada (plegando los extremos con un alicate, pues el sellado final se realiza bajo presión) se envuelve en fibra de vidrio y se coloca en el interior de un cilindro de grafito, que actúa como horno (Figura II.7a). El volumen de grafito sin rellenar se completa con dos pequeñas barras de MgO, una por la parte inferior y otra por la superior. Tanto la fibra de vidrio como el MgO actúan como aislantes, evitando así el contacto eléctrico entre la cápsula de oro y el cilindro de grafito. El horno de grafito se cierra por un extremo con una tapa del mismo material y el conjunto se introduce en dos tubos de pyrex que isostatizan la presión entorno a la cápsula de oro. Finalmente, todo ello se rodea con una lámina de plomo y se lubrica con  $\text{MoS}_2$  para facilitar la extracción del conjunto de la prensa una vez finalizado el proceso de síntesis.

a)



b)



Figura II.7. a) Cápsula de oro, tubo de grafito y pirex. b) Foto de la prensa hidrostática de alta presión del tipo “pistón cilindro”.

Tras preparar la muestra, ésta se introduce en la cámara de presión, de CW, y se colocan el pistón de CW y el contrapistón de acero, el circuito de refrigeración y los contactos eléctricos (6 V y 300 A), responsables del proceso de calefacción del microhorno (Figura II.7b). Una vez cerrada la cámara, se aplica presión lentamente, para que se produzca un buen contacto térmico y eléctrico, y finalmente, se conecta la corriente, que fluye desde el pistón superior al pistón inferior provocando un aumento de la temperatura por efecto Joule. El calor se transmite de manera homogénea a la cápsula de oro a través de la fibra de vidrio. La temperatura se mide con un termopar Pt-Pt/Rh. La muestra se mantiene a una temperatura de 800-1000 °C y presión de 2 GPa ó 3.5 GPa durante un tiempo entre media hora y dos horas, dependiendo de las necesidades de síntesis. Finalizada la síntesis, se elimina la corriente rápidamente con el objetivo de alcanzar la temperatura ambiente en unos pocos segundos (*quenching*) y así “congelar”, mediante el sistema de refrigeración, la fase metaestable deseada. La presión se libera muy lentamente para evitar que los pistones sufran fracturas. Del conjunto extraído de la cámara de presión, se elimina el grafito, el pirex y la fibra de vidrio que envuelven la cápsula de oro, la cual, finalmente se abre cuidadosamente para extraer la muestra, policristalina y generalmente, bien cristalizada.

#### *Prensa hidrostática de tipo Walker multi-anvil*

La necesidad de alcanzar presiones superiores a 3.5 GPa para obtener las fases deseadas, requirió el uso de una prensa tipo Walker multi-anvil, capaz de alcanzar presiones de hasta 10 GPa y altas temperaturas, a la vez que volúmenes de muestras relativamente grandes en comparación con otras técnicas multi-anvil.

El módulo de Walker consiste en un octaedro de MgO, donde se introduce la muestra, al que rodean ocho cubos truncados de carburo de wolframio, que a su vez están rodeados por seis cuñas de acero situadas dentro de un anillo. Los reactivos de partida, molidos y homogeneizados, se introducen en una cápsula hexagonal de nitruro de boro sellada con tapas del mismo material. La cápsula se sitúa en el centro de un cilindro de grafito, que actúa como horno, y los huecos inferior y superior se cubren con barras de MgO. El grafito se rodea con zircona, aislante térmico, y se sella con tapas de molibdeno, que actúan como contacto. Todo el conjunto se introduce en un hueco cilíndrico perforado entre las caras opuestas del octaedro de MgO, el cual se acopla en la prensa. La Figura II.8 muestra un esquema de la celda Walker multi-anvil.

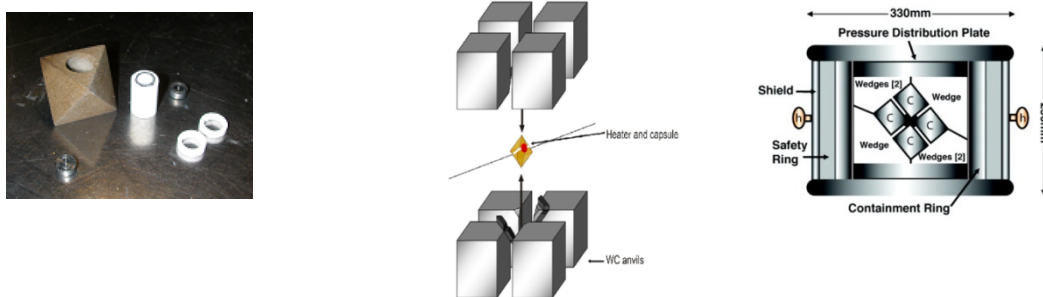


Figura II.8. Esquema celda Walker multi-anvil.

La síntesis llevada a cabo en la prensa tipo multi-anvil para preparar una de las muestras que se ha estudiado en esta Tesis Doctoral, se realizó en la China University of Geosciences de Wuhan (China). La Figura II.9 muestra una fotografía de la prensa.



Figura II.9. Prensa multianvil de la China University of Geosciences de Wuhan (China).

## II.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La información estructural sobre un sólido o un material se puede obtener a partir de diferentes técnicas, sin embargo, el conjunto de técnicas que permiten obtener mayor información estructural incluyendo el orden periódico a larga distancia, son los métodos difractométricos. El análisis de los datos obtenidos con las técnicas difractométricas, como los parámetros de red, las distancias y ángulos de enlace, etc, es fundamental para comprender las propiedades físicas y químicas de muchos sólidos. Las aplicaciones de la difracción de polvo son muy variadas y es una herramienta muy común en todos los laboratorios de caracterización de materiales y de compuestos en general.

### II.2.1. Difracción de rayos x

El análisis estructural rutinario de las muestras policristalinas obtenidas se realizó por difracción de rayos x en polvo (DRX). Esta técnica ha permitido realizar una caracterización inicial a partir de la cual se ha determinado la composición, la cristalinidad, la pureza y el grado de orden de las muestras.

Experimentalmente, los rayos x se producen en un tubo de vacío, al bombardear un blanco metálico, generalmente Mo o Cu, con electrones que provienen de un filamento incandescente y son acelerados por un campo eléctrico muy fuerte 30-40 kV. El haz de electrones ioniza los electrones de la capa K ( $1s$ ) de los átomos metálicos y los rayos x se emiten como consecuencia de la relajación del sistema mediante el llenado de esos orbitales vacíos con electrones que provienen de capas de mayor energía L ( $2p$ ) o M ( $3p$ ). Esto da lugar a las líneas de emisión características,  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ , que corresponden a las relajaciones,  $L \rightarrow K$ :  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  y  $M \rightarrow K$ :  $K_{\beta 1}$  y  $K_{\beta 2}$ , respectivamente. Cuando se requiere una radiación monocromática, se aíslan  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  y se elimina  $K_{\beta}$  con un filtro.

Los rayos x interactúan con los electrones de los átomos y son dispersados en diferentes direcciones, se produce un fenómeno de resonancia de manera que la radiación emitida por los electrones es la misma que la frecuencia de los rayos x que inciden sobre la muestra (dispersión coherente). Es un fenómeno de dispersión elástica pues se conserva la longitud de onda y por tanto, la energía.<sup>2</sup>

Las condiciones geométricas de la reflexión son: *a)* los ángulos de incidencia y de reflexión deben ser iguales; *b)* el rayo incidente, el de reflexión y la normal al plano de reflexión deben estar en el mismo plano y perpendicular a aquél. Teniendo en cuenta estas consideraciones y suponiendo una serie de planos  $hkl$ , sólo se producen interferencias constructivas cuando el camino recorrido por el rayo reflejado en un plano difiere del camino recorrido por el rayo reflejado en el plano consecutivo un múltiplo entero de la longitud de onda (Ley Bragg) (Figura II.10). Las técnicas de difracción de rayos x se basan en la medida de los espaciados  $d_{hkl}$  variando  $\theta$  o  $\lambda$ .

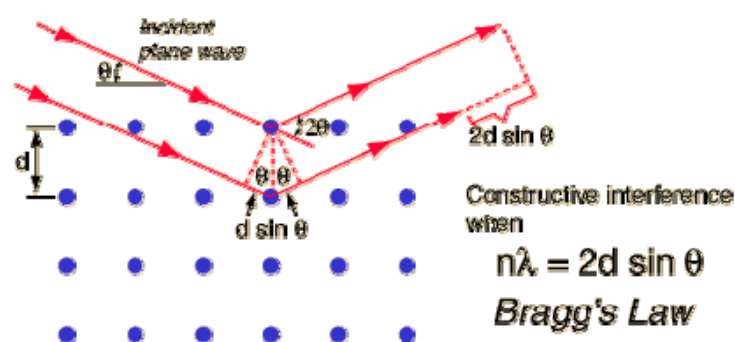


Figura II.10. Representación geométrica de la condición de difracción  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ .

### *Instrumento utilizado*

El equipo de rayos x utilizado en este trabajo es un difractómetro Bruker D8 Advance, controlado por un software DIFFRACT<sup>PLUS</sup>, con radiación  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  del Cu en configuración Bragg-Brentano, y un detector PSD LinxEye sensible a la posición. La muestra se sitúa en un portamuestras plano en un goniómetro plano provisto de un detector de centelleo. La presencia de un filtro de níquel permite la completa eliminación de la radiación  $\text{Cu } K_{\beta}$ . El colimador consiste en dos sistemas de rendijas antes de la muestra y dos después. Las medidas de rutina se realizan haciendo un barrido en función de  $2\theta$  entre  $10-64^\circ$  en pasos de  $0.03^\circ$  y tiempos de conteo de 0.2 s.

### II.2.2. Difracción de neutrones de polvo

Los neutrones son partículas subatómicas sin carga y de masa  $m = 1.0087$  uma ( $1.675 \times 10^{-27}$  kg) capaces de penetrar profundamente en la materia, atravesando las nubes electrónicas de los átomos, e interactuar con los núcleos atómicos. Tras la interacción se producen fenómenos de interferencia constructiva o destructiva, dando lugar a la difracción.

La fisión del uranio en el núcleo de un reactor nuclear produce neutrones con una energía media del orden de 2 MeV, que resulta inapropiada para el estudio de la materia condensada por su corta longitud de onda. Para adecuar las condiciones experimentales, el núcleo del reactor se encuentra recubierto con una sustancia llamada moderadora, que permite disminuir la energía de los neutrones mediante colisiones sucesivas con los átomos de la sustancia moderadora. En función de la temperatura del medio moderador se definen los neutrones como fríos, térmicos y calientes. Las longitudes de onda de estos neutrones (Tabla II.1), dada por la ecuación de De Broglie, son adecuadas para explorar periodicidades estructurales en la materia condensada, y además, dado que estos valores de energía son comparables a los de las energías de vibración de la red y excitaciones de espín, es posible obtener información sobre las energías de las excitaciones y por consiguiente, de las fuerzas interatómicas.

Tabla II 1. Orden de los valores para el rango de energía, temperatura y longitud de onda para tres tipos de fuente en un reactor. <sup>3</sup>

Fuente	Energía (meV)	Temperatura (K)	Longitud de onda (Å)
Fría	0.1-10	1-120	30-3
Térmica	5-100	60-1000	4-1
Caliente	100-500	1000-6000	1-0.4

El potencial de interacción depende de la longitud de *scattering*,  $b$ , que es constante para cada tipo de núcleo, y varía de forma aleatoria, en signo y magnitud, de unos núcleos a otros (Figura II.11). Este parámetro depende de la estabilidad del complejo neutrón-núcleo y es independiente del número  $Z$ , por lo que esta técnica permite obtener información de las posiciones atómicas de los elementos ligeros (como el oxígeno o incluso el hidrógeno), distinguir entre átomos muy próximos en la Tabla Periódica (como el Fe y el Mn, con  $b$  de signos opuestos) y entre átomos que ocupan la misma posición cristalográfica. Adicionalmente a la información de la estructura cristalográfica, mediante esta técnica



también es posible estudiar la estructura magnética, gracias a que los neutrones poseen un momento magnético nuclear asociado ( $S = \frac{1}{2}$ ), que les permite interaccionar con los momentos magnéticos producidos por los espines no apareados de los átomos. Tras la interacción, si existe orden magnético a largo alcance (ferro-, ferri-, antiferromagnético, incommensurable) se producen fenómenos de interferencia y de difracción en determinadas direcciones.

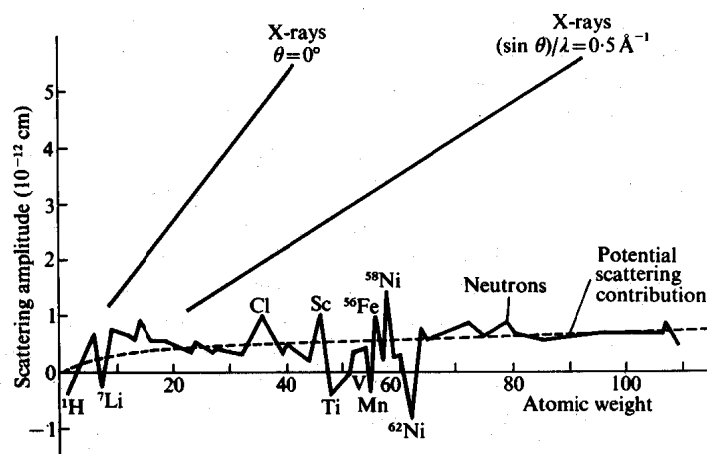


Figura II 11. Evolución de la amplitud de *scattering* de neutrones en función del peso atómico de los elementos de la tabla periódica. <sup>4</sup>

La difracción de neutrones es una técnica complementaria a la difracción de rayos x, la principal diferencia se debe al hecho de que los neutrones interaccionan con los núcleos en lugar de con la nube electrónica de los átomos. El carácter puntual de los núcleos, hace que la dispersión de neutrones sea isotrópica, independiente del ángulo de difracción, mientras que los rayos x interaccionan con los electrones de los átomos, y el factor de *scattering* disminuye con el aumento del ángulo  $2\theta$  debido a efectos de interferencia de la radiación dispersada en distintos lugares de la nube electrónica (factor de forma del factor de *scattering* por rayos x). Por ello la intensidad de los picos de difracción de neutrones no decae a altos ángulos  $2\theta$ , al contrario de lo que sucede en la difracción de rayos x.

### *Instrumentos utilizados*

Las medidas de difracción de neutrones se han llevado a cabo en varios instrumentos del Instituto Laue-Langevin (Grenoble, Francia), utilizándose en todos los casos neutrones térmicos, producidos en un reactor de alto flujo ( $1.5 \times 10^{15}$  neutrones por segundo por  $\text{cm}^2$ ). Generalmente, los experimentos se desarrollaron en periodos de tiempo entre 1-2 h, empleando muestras de 0.5-2 g, depositadas en portamuestras de vanadio (se utiliza vanadio porque presenta una longitud de *scattering* promedio prácticamente nula).

#### *Difractómetro de alta resolución: D2B*

Es un difractómetro de polvo de muy alta resolución y alto flujo de neutrones, se encuentra dentro del edificio del reactor del ILL, en una de las salidas de la fuente térmica H11. El monocromador es de germanio con seis reflexiones utilizables, la longitud de onda varía desde 1.051 hasta 3.152 Å, siendo  $\lambda=1.594$  Å la longitud de onda óptima para el estudio de sólidos. La alta resolución ( $\Delta d/d \sim 5 \cdot 10^{-4}$ ) que se obtiene con este instrumento se debe al gran ángulo que forma el haz difractado del monocromador con la dirección del haz de neutrones incidentes (“*take-off angle*” =  $135^\circ$ ), en combinación con el uso de colimadores de tipo Soller, situados entre el reactor y el monocromador y entre la muestra y el detector, que disminuyen la divergencia entre el haz incidente y el haz difractado. Estos colimadores son un conjunto de láminas paralelas de materiales que absorben todos los neutrones que divergen con un ángulo mayor a la geometría permitida. La detección se lleva a cabo por un banco de 128 detectores separados entre sí por intervalos de  $1.25^\circ$ ; cubre un rango angular de  $160^\circ$ . Desplazando el banco 25 veces con pasos de  $0.05^\circ$  se obtiene el difractograma completo. La Figura II.12 muestra el esquema del instrumento, que además se puede equipar con criostato, horno o celda de presión.

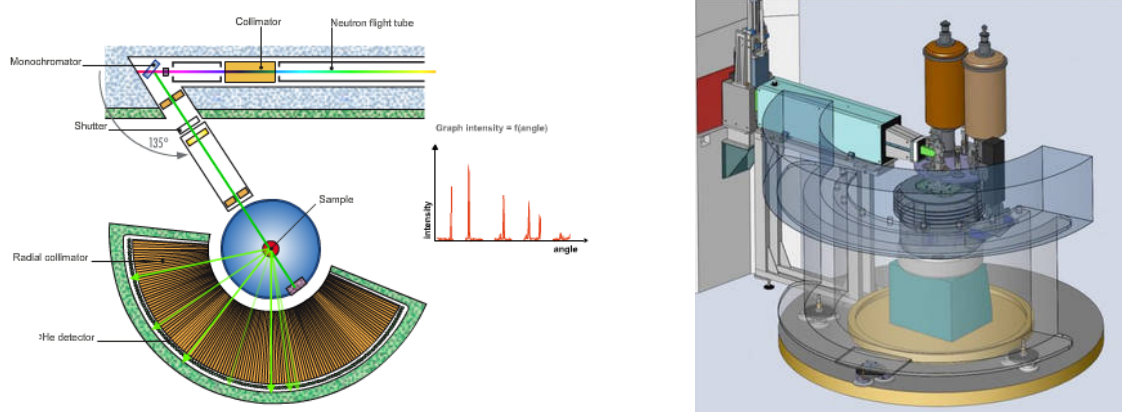


Figura II.12. Esquema del instrumento D2B.

### *Difractómetro de alto flujo: D1B*

El instrumento D1B es un difractómetro de neutrones para muestras policristalinas caracterizado por su alto flujo. Está situado en el Hall de guías del ILL, en la guía de neutrones térmicos H22. Está equipado con un multidetector de 1280 canales que cubre una región angular fija de  $128^\circ$ . El instrumento D1B dispone de un criostato naranja con cola vanadio ( $1.5 - 300$  K), cuyo particular diseño permite la obtención de patrones de difracción con un bajo ruido de fondo, lo cual es de gran importancia en experimentos con pequeños cambios en la señal observada. La instalación de un colimador oscilante radial (ROC, siglas en inglés) entre la muestra y el detector, reduce considerablemente la señal difractada por los entornos de muestra, como son los criohornos, crioimanes, hornos de niobio, celdas de presión, etc... proporcionando a este equipo una gran versatilidad. Un monocromador de grafito pirolítico, constituido por tres secciones independientes, focaliza el haz de neutrones sobre la muestra proporcionando un flujo de  $6.5 \cdot 10^6$  n cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> con una longitud de onda de  $2.52$  Å. Un segundo monocromador de germanio proporciona neutrones con una longitud de onda de  $1.28$  Å, lo que es de especial interés en el estudio de materiales con parámetros de red pequeños. Este instrumento está especialmente adaptado para la investigación de estructuras y transiciones de fase magnéticas y para la realización de estudios de difracción de neutrones en tiempo real y/o *in situ*. La Figura II.13 muestra un esquema del instrumento.

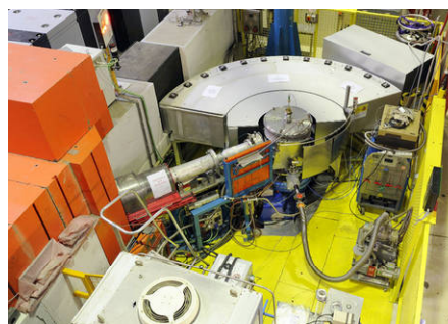
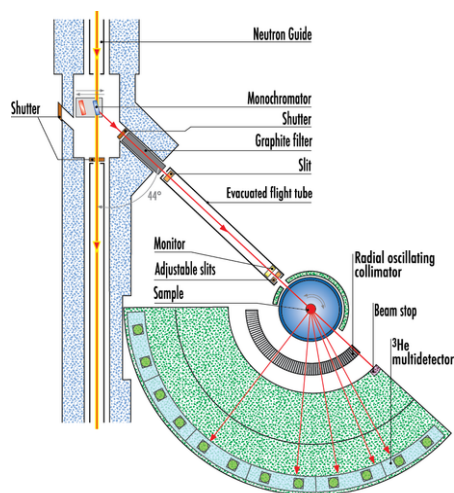


Figura II.13. Esquema del instrumento D1B.

### II.2.3. Método de los perfiles Rietveld

A finales de los años sesenta Rietveld desarrollo un método para analizar los diagramas complejos de difracción de rayos x y de neutrones.<sup>5,6</sup> El método de Rietveld consiste en minimizar iterativamente mediante el refinamiento por mínimos cuadrados la diferencia entre el perfil completo de difracción de polvo observado y el calculado. Se refinan parámetros instrumentales o parámetros de perfil (fondo, anchura de pico,...) que se refieren a las características del instrumento y de la muestra y parámetros estructurales que se determinan a partir de las posiciones e intensidades de las reflexiones de Bragg (coordenadas posicionales y factores térmicos). El método de Rietveld no es un método de resolución estructural, sino un método de refinamiento: es preciso partir de un modelo estructural aproximado. Además de las posiciones aproximadas de los átomos, se necesita conocer los parámetros de red aproximados para determinar la posición de los picos de Bragg. Durante el refinamiento se determina experimentalmente el punto cero de decalaje del detector y tres parámetros que describen la variación de la anchura de los picos difractados ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ ) en función del ángulo  $\theta$ , donde la anchura viene definida por  $F_{WHM} = u \operatorname{tg}^2\theta + v \operatorname{tg}\theta + w$ . También es necesario definir la forma de los picos; se puede utilizar una función gaussiana (G), de Lorentz (L) o pseudo-Voigt. Generalmente se utiliza la forma de pico pseudo-Voigt, combinación de las otras dos según  $\eta L + (1 - \eta)G$ , cuanto mayor sea  $\eta$  más forma de Lorentziana tendrán los picos y cuanto menor sea, más forma de Gaussiana.

El método Rietveld asume que la intensidad observada en cada paso de iteración, es la suma de las contribuciones de varias reflexiones de Bragg. Las intensidades medidas se comparan con las intensidades calculadas a partir del modelo estructural aproximado, incluyendo todas las reflexiones de Bragg que pueden contribuir a las reflexiones observadas. Al refinar por mínimos cuadrados el perfil calculado con respecto a los parámetros estructurales y de perfil, se obtiene un ajuste del perfil observado.

Con el software utilizado para realizar los refinamientos en esta Tesis Doctoral, FULLPROF, se comienza con el refinamiento del fondo, que normalmente se describe mediante un polinomio  $c_0 + c_1 2\theta + c_2 2\theta^2 + c_3 2\theta^3 + \dots$  con parámetros ajustables  $c_0, c_1, c_2, c_3, \dots$ . Cuando el fondo es muy irregular es posible ajustarlo directamente con puntos que seleccionamos manualmente, en lugares del diagrama desprovistos de reflexiones de Bragg, en lugar de con un polinomio. La función a minimizar en el refinamiento de mínimos cuadrados es:

$$S_y = \sum_i \frac{(y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{y_{i,obs}}$$

donde  $y_{i,calc}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$ -ésimo del difractograma e  $y_{i,obs}$  viene dada por la diferencia entre la intensidad total,  $y_i$  y la intensidad de fondo,  $y_{i,b}$ . La intensidad calculada se determina a partir de los valores del factor de estructura  $|F_{hkl}|^2$  calculados a partir del modelo estructural a refinar. En el programa FULLPROF<sup>7,8</sup> la intensidad calculada  $y_{i,calc}$  en el punto  $i$ -ésimo en una muestra policristalina viene dada por:

$$y_{i,calc} = s \sum_h I_h \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) + y_{i,b}$$

donde  $s$  es el factor de escala,  $\mathbf{h}$  representa los índices de Miller  $hkl$  para una reflexión de Bragg y  $\Omega$  es la función del perfil de la reflexión. La intensidad integrada  $I_h$  se calcula como:

$$I_h = L_h A_h T_h P_h C_h |F_h|^2.$$

Los anteriores términos de esta ecuación se explican en profundidad en la literatura<sup>9,8</sup> y son:  $L_h$  que incluye los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad,  $A_h$  es la función de asimetría,  $T_h$  es el factor de transmisión,  $P_h$  es la función de orientación preferencial,  $C_h$  da la

posibilidad de correcciones definidas por el usuario y por último  $F_h$  es el factor de estructura que se puede escribir como:

$$F_h = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-M_j}$$

donde  $N_j$  es la multiplicidad de la ocupación de la posición para el átomo  $j$ ,  $f_j$  es el factor de *scattering* y  $M_j$  es un factor que viene dado por:

$$M_j = 8\pi^2 \overline{u_j^2} \sin^2 \theta / \lambda^2,$$

donde  $\overline{u_j^2}$  es la desviación cuadrática media del factor térmico (factor de Debye-Waller) y el desplazamiento estático aleatorio del átomo  $j$ -ésimo paralelo al vector de difracción. A una temperatura dada, la intensidad de una línea de difracción disminuye al aumentar el módulo del correspondiente vector de la red recíproca  $(h,k,l)$ . Una explicación de cómo se calcula el factor de estructura para la difracción de rayos X y neutrones, y de cómo el factor térmico se generaliza para incluir los parámetros térmicos anisotrópicos de los átomos dentro del código del programa Fullprof se puede encontrar en la bibliografía citada.

El proceso de minimización por mínimos cuadrados requiere plantear un sistema de ecuaciones normales que involucren derivadas de las intensidades calculadas  $y_{i,calc}$  con respecto a cada parámetro que se ajusta. El sistema tiene solución a través de la inversión de la matriz normal con elementos  $M_{jk}$  según:

$$M_{jk} = -\sum_i 2\omega_i \left[ (y_i - y_{i,calc}) \frac{\partial^2 y_{i,calc}}{\partial x_j \partial x_k} - \left( \frac{\partial^2 y_{i,calc}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial^2 y_{i,calc}}{\partial x_k} \right) \right],$$

donde  $\omega_i = 1/\sigma^2(y_{i,obs})$  y los parámetros  $x_j$  y  $x_k$  son parámetros ajustables. La solución se basa en la creación e inversión de una matriz  $m \times m$  donde  $m$  es el número de parámetros refinados. El desplazamiento,

$$\Delta x_k = \sum_i M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k}$$

se aplica a los parámetros iniciales (instrumentales o estructurales) con la intención de mejorar el modelo, y el proceso iterativo se va repitiendo. La relación entre los parámetros ajustables y las intensidades de los picos no es lineal por lo que el modelo inicial debe ser lo más próximo al real, en caso contrario los refinamientos no lineales no conducirán a un mínimo global sino que caerán en mínimos locales (falsos mínimos). Por tanto, para obtener un buen ajuste es necesario elegir un buen modelo inicial y alcanzar un mínimo global. Para determinar la calidad del refinamiento existen unos factores (factores de fiabilidad) y en esta tesis utilizaremos los siguientes:

$$\text{Factor R de Bragg: } R_I = 100 \frac{\sum |I_{h,obs} - I_{h,calc}|}{\sum I_{h,obs}}$$

$$\text{Factor R de perfil: } R_p = 100 \frac{\sum |y_{i,obs} - y_{i,calc}|}{\sum y_{i,obs}}$$

$$\text{Factor R de perfil pesado: } R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{\sum \omega_i y_{i,obs}^2} \right]$$

$$\text{Factor R esperado: } R_e = 100 \left[ \frac{N - P + C}{\sum \omega_i y_{i,obs}^2} \right]^{1/2}$$

$$\text{Bondad del ajuste: } \chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2$$

donde  $I_{h,obs}$  y  $I_{h,calc}$  son las intensidades observadas y calculadas respectivamente para cada reflexión con índices dados por el vector  $\mathbf{h}$  ( $h, k, l$ ). El factor  $R_I$  ó factor de Bragg es muy útil, dado que no se ve afectado por los picos que pudiera haber en el difractograma que no pertenecen a las fases modeladas.  $R_{wp}$  es el factor con mayor significado, ya que contiene en el numerador la cantidad que está siendo minimizada. La “bondad del ajuste”,  $\chi^2$ , se considera la medida del ajuste y la convergencia. Valores alrededor de 2 ó menores se consideran satisfactorios. Por otro lado, la cantidad  $N-P+C$  indicada en  $R_e$  es el número de grados de libertad:  $N$  es el número de puntos utilizados en el refinamiento,  $P$  es el número de parámetros

refinados y  $C$  es el número de restricciones. Cuando se incluye una fase magnética en el modelo, se define otro factor  $R$ -magnético ( $R_{mag}$ ) como el factor  $R$  de Bragg con  $I_h$  referidas a las intensidades magnéticas. Estos valores de fiabilidad y las desviaciones estándar obtenidas se basan en intensidades de punto, por lo que además de estar afectados por los modelos estructural y magnético y los factores experimentales, dependen también de la estadística de conteo.

En esta Tesis los parámetros que refinamos mediante el método Rietveld serán el factor de escala, el fondo, el decalaje del punto cero, los parámetros de anchura de los picos, los parámetros de red, las coordenadas posicionales, los factores térmicos isotrópicos, la magnitud de los momentos magnéticos (en los casos de que la estructura sea magnética), los parámetros de asimetría para corregir la función pseudo-Voigt, los factores de ocupación (nos permiten determinar si tenemos vacantes y en qué proporción están en cada posición). Un caso particular es la determinación del grado de desorden existente entre los cationes B de la estructura perovskita. Todos los parámetros refinados así como los factores de fiabilidad se mostrarán en tablas que irán apareciendo a lo largo de la Tesis.

Las distancias de enlace y los ángulos de enlace obtenidos a partir de los datos de difracción de neutrones se obtuvieron utilizando el programa BONDSTR, incluido en el software de FULLPROF. Con este programa también se determinaron las valencias de los iones presentes en las muestras mediante el modelo de Valencia de Enlace de Brown,<sup>10</sup> en términos de la relación empírica entre las distancias observadas y la valencia de un enlace. La regla de la Suma de Valencias de Enlace (SVE) predice que la carga formal del ión es igual a la suma de las valencias asociadas a cada enlace químico alrededor del ese ión.<sup>11</sup> Se utiliza tanto para enlaces covalentes como para enlaces iónicos pero la correlación entre las valencias de enlace y las distancias de enlace es mucho mejor en los compuestos iónicos.

La relación entre la distancia de un enlace ( $R_{ij}$ ) y su valencia ( $S_{ij}$ ), establecida por Brown,<sup>12</sup> donde  $R_0$  es la distancia iónica tabulada<sup>13</sup> y  $B = 0.37$  es un parámetro que se mantiene constante para todos los enlaces (ambos parámetros se determinan de manera empírica), es:

$$S_{ij} = \exp \left[ \frac{(R_0 - R_{ij})}{B} \right]$$



La suma de las valencias de enlace,  $V_i$ , para el átomo  $i$  se obtendrá como una suma de tantas  $S_{ij}$  como vecinos enlazados a  $j$  tenga el átomo:

$$V_i = \sum_j S_{ij}$$

El cálculo de las valencias se utiliza para evaluar si una estructura es correcta desde el punto de vista cristaloquímico, comparando los valores de las valencias obtenidas con los valores reales; también ayuda a determinar los estados de oxidación de los iones dentro de un compuesto o la ocupación de un determinado ión.

### II.3. ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico consiste en el estudio de la evolución de una propiedad de un compuesto en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura. Al someter a la muestra a un programa de temperatura controlado, bien enfriando o calentando a una determinada velocidad, bien, manteniendo la temperatura constante o la combinación de ambas, se pueden producir cambios en las propiedades, estructura o composición, interesantes de estudiar. Dentro de las técnicas de análisis térmico más comunes, se encuentran: termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC); todas ellas se han utilizado a lo largo de esta Tesis Doctoral.

#### II.3.1. Análisis termogravimétrico (TG)

Se mide la variación de masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En función de que se produzca pérdida o ganancia de masa, se puede obtener información sobre procesos de descomposición, deshidratación, reducción, vaporización, oxidación, etc.

Las medidas se llevaron a cabo en un equipo METTLER TA3000 equipado con un procesador TC15 y las curvas termogravimétricas se obtuvieron en una unidad TG50, como se muestra en la Figura II.14. Para realizar los ensayos se introducen entorno a 50 mg de muestra en un crisol de alúmina, se fija una atmósfera de 15% H<sub>2</sub>/85% N<sub>2</sub> con un flujo

aproximado de  $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  y se programa una rampa de temperatura desde  $25\text{-}900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .



Figura II.14. Equipo termogravimétrico Mettler TG50.

### **II.3.2. Análisis térmico diferencial (ATD)**

Consiste en estudiar los cambios físicos o químicos que implican intercambio de calor (fusión, sublimación, transiciones de fase, etc.) al someter a la muestra a un patrón de referencia a un cambio de temperatura. El aumento o disminución de la temperatura en la medida relativa a la muestra, comparada con la medida del patrón, muestra en el diagrama ATD un pico endotérmico o exotérmico que se relaciona con un cambio físico o químico. El análisis térmico diferencial se llevó a cabo en un equipo SEIKO modelo TG/DTA 320U.

### **III.3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

En la calorimetría diferencial de barrido se miden las diferencias entre la cantidad de calor absorbido y desprendido entre una sustancia y un blanco al aplicar una rampa de calentamiento, generalmente a velocidad constante. Estas diferencias se deben a los procesos endotérmicos o exotérmicos que sufre la muestra durante el calentamiento. En los diagramas DSC, los picos endotérmicos se representan como mínimos y los picos exotérmicos como máximos. El equipo de medida consiste en una unidad DSC20 de METTLER, que permite trabajar en intervalos de temperatura  $25\text{-}550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## II.4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE

### II.4.1. Medidas magnéticas (SQUID)

Las propiedades magnéticas de las muestras se han estudiado a partir de medidas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura y de magnetización frente al campo magnético aplicado.

La medida de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura permite obtener información sobre la temperatura de orden magnético: temperatura de Curie ( $T_c$ ) para los compuestos ferromagnéticos y temperatura de Néel ( $T_N$ ) para los antiferromagnéticos. Es útil medir la evolución térmica de la susceptibilidad magnética en condiciones ZFC (*zero field cooling*) y en condiciones FC (*field cooling*). En el primer ciclo de medida, la muestra se enfría hasta 2 K sin aplicar campo externo y posteriormente se mide la susceptibilidad ZFC bajo un campo magnético durante el calentamiento. En el segundo caso, el proceso de enfriamiento se lleva aplicando un campo magnético externo y a continuación se mide la susceptibilidad FC manteniendo el campo externo durante el calentamiento. Por debajo de determinada temperatura, la diferencia entre ambas curvas sugiere la presencia de irreversibilidades magnéticas, relacionadas con cierto nivel de desorden magnético, como el que se produce con el bloqueo de los espines en un vidrio de espín, *spin-glass*, o en un *cluster glass*.

Además, el estudio de la zona paramagnética da información sobre la ley que rige el comportamiento magnético a temperaturas superiores a la temperatura de orden magnético (zona paramagnética), que bien puede seguir la Ley de Curie,  $\chi = C/T$  donde  $C$  es la constante de Curie, o leyes más complejas como la Ley de Curie-Weiss,  $\chi = C/(T - \theta)$  donde  $\theta$  es la constante de Weiss. La Ley de Curie se cumple en aquellos materiales con momentos magnéticos aislados con ausencia de interacciones mientras que la Ley de Curie-Weiss se aplica cuando todavía existen algunas pequeñas interacciones entre los momentos de los átomos, generalmente a corta distancia, en la zona paramagnética de alta temperatura. De las representaciones  $\chi$  vs  $1/T$  se puede obtener información de los mecanismos de intercambio magnético a partir del valor de la constante de Curie:  $\theta > 0$  indica la existencia de interacciones ferromagnéticas y  $\theta < 0$  antiferromagnéticas. Adicionalmente, se puede calcular el valor experimental del momento magnético efectivo como  $\mu_{eff} = 2.82\sqrt{C}$ .

En las curvas de imanación se representa la magnetización frente al campo aplicado a temperatura constante (isotermas). El campo magnético aplicado toma valores entre  $H$  y  $-H$  para obtener los conocidos ciclos de histéresis, que se caracterizan por los siguientes parámetros: magnetización de saturación ( $M_s$ ), magnetización remanente ( $M_R$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ).

#### *Instrumento utilizado*

Para la realización de las medidas magnéticas se ha utilizado un magnetómetro comercial tipo SQUID (*“Superconducting Quantum Interference Device”*) de Quantum Design, que son los sistemas más sensibles para medir susceptibilidad magnética. Este dispositivo presenta un conjunto de anillos detectores SQUID enlazados con un sensor SQUID por medio de una serie de conexiones superconductoras. Mediante un anillo superconductor cerrado, con dos uniones Josephson es posible evaluar variaciones de campo magnético tan pequeñas como de  $10^{-5}$  T sobre valores absolutos de campo magnético de hasta 5T.

#### **II.4.2. Medidas de magnetotransporte**

Las medidas de magnetotransporte consisten en la medida de la resistencia de las muestras con la temperatura y en función del campo magnético aplicado. Se utiliza el método de las cuatro puntas, de manera que se anula el efecto de los potenciales de contacto. Este método consiste en hacer pasar corriente a través de dos hilos y medir la caída de voltaje entre los otros dos mediante la ley de Ohm (Figura II.15). Los contactos se preparan fijando cuatro cables de platino con pintura de plata sobre una pastilla sinterizada de nuestro material policristalino.

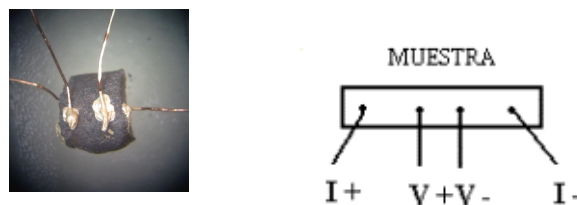


Figura II.15. Configuración de cuatro puntas para las medidas de resistividad. La corriente se aplica entre  $I+$  e  $I-$  y la caída de voltaje se mide entre  $V+$  y  $V-$ .

### *Instrumento utilizado*

Las medidas de transporte y magnetotransporte se realizan en un sistema comercial conocido como PPMS (*“Physical Property Measurement System”*) o sistema de medición de propiedades físicas, fabricado por Quantum Design Ltd. El componente básico de este instrumento es un imán superconductor que es capaz de alcanzar campos magnéticos de hasta 14 T. Para llevar a cabo mediciones de resistencia en una configuración de cuatro terminales, la muestra se monta a un “puck” con cuatro cables conectados a ésta, tal y como se muestra en la Figura II.15. A continuación, el “puck” se inserta en la cámara de la muestra, que está controlada térmica y magnéticamente.

## **II.5. ESPECTROSCOPIA**

### **II.5.1. Espectroscopía de absorción de rayos x**

La caracterización estructural de los sólidos cristalinos utilizando rayos x puede darse mediante fenómenos de difracción, en los que no se produce intercambio energético entre la radiación y la materia, sino que simplemente se produce un cambio en la dirección de la radiación electromagnética incidente o bien, mediante fenómenos de absorción, donde los rayos x son absorbidos por la materia y como consecuencia, se originan transiciones electrónicas en los niveles electrónicos internos. Como se muestra en la Figura II.16, al irradiar una muestra con una fuente de rayos x se produce la ionización de un electrón interno. La energía cinética de este electrón es medible y proporciona información sobre la energía de enlace, característica del átomo que se estudia. En una segunda etapa, un electrón de un nivel superior puede relajarse y ocupar el nivel vacío con la consecuente emisión de fotones de energía de los rayos x, la medida de esta energía permite cuantificar la composición elemental de la muestra. Además, estos fotones pueden ionizar electrones secundarios (electrones Auger), cuyas energías no dependen de la energía de la radiación incidente. De la misma manera que en el caso anterior, los electrones de niveles superiores pueden relajarse para ocupar los niveles vacíos que dejan los electrones Auger.

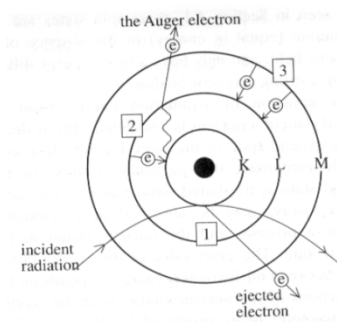


Figura II. 16. Interacción de los electrones con un átomo.

Las diferentes respuestas del material frente a la absorción de rayos x dan lugar a un conjunto de técnicas que proporcionan información complementaria:

- XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy): análisis de las energías de los electrones emitidos.
- Auger: análisis de la energía de los electrones secundarios (electrones Auger)
- XRF (X ray Fluorescence): análisis de las energías de los rayos x emitidos por la muestra
- EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) y XANES (X ray Absorption Near Edge Structure): análisis de los espectros de energías absorbidas por la muestra.

Para caracterizar las muestras sintetizadas en este trabajo se han llevado a cabo experimentos utilizando la técnica espectroscópica XANES, donde se analiza la región cercana al borde de absorción (hasta 50 eV por encima). Esta región refleja la densidad de estados de la banda de conducción accesibles desde el nivel interno que se excita. Esta técnica permite principalmente el estudio de los estados de oxidación, sin embargo, no tiene gran utilidad para abarcar estudios estructurales. Los experimentos se han llevado a cabo simultáneamente en modo de transmisión y de fluorescencia en la línea X-19a del National Synchrotron Light Source (Brookhaven National Laboratory, NJ)

### II.5.2. Espectroscopía Mössbauer

El efecto Mössbauer consiste en la absorción nuclear resonante de la radiación emitida por un núcleo. Para que ocurra la absorción resonante es necesario que durante la emisión y la absorción de la radiación los núcleos correspondientes no reculen, pues el retroceso toma parte de la energía originando cierta discrepancia entre la energía de fotón incidente y la

energía de excitación nuclear. El retroceso es inapreciable cuando los núcleos están ligados a un sólido si la energía vibracional del sólido es mayor que la energía de retroceso.

El efecto Mössbauer produce una radiación casi monocromática, con una definición tal que es idónea para estudiar las interacciones debidas a la nube de carga y los iones que rodean al núcleo Mössbauer en el material bajo estudio. Las tres principales interacciones son:

1. La interacción coulombiana entre la carga electrónica y la carga nuclear. Este efecto produce un corrimiento de la velocidad cero en la línea de absorción y es conocido como el desplazamiento isomérico. Proporciona información acerca del estado de oxidación y de la coordinación del átomo.
2. La interacción cuadrupolar eléctrica entre el momento cuadrupolar nuclear y el tensor gradiente de campo eléctrico, generado por los alrededores en el núcleo. Este efecto produce, en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , que la línea de resonancia se desdoble en dos.
3. La interacción dipolar magnética entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético, que puede ser interno ó externo. El resultado es un desdoblamiento de la línea en seis líneas (en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ ).

En la Figura II.17 se muestra un ejemplo de los efectos que producen estos tres tipos de interacciones en el espectro.

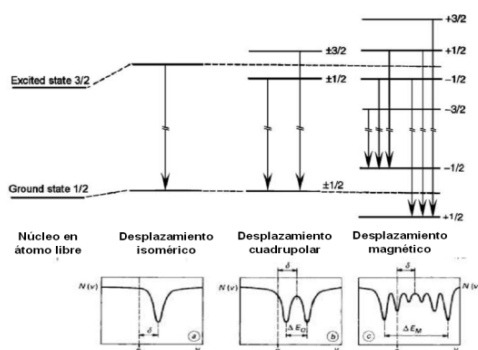


Figura II 17. Desdoblamientos isomérico, cuadrupolar y magnético de un átomo y ejemplos de cómo se observan estos desdoblamientos en un espectro.

- <sup>1</sup> P.A. Lessing, **Am. Cer. Soc. Bull.** 68 (5), 1002 (1989)
- <sup>2</sup> C. Pico, M.L. López y M.L. Veiga “Cristaloquímica de materiales” *Editorial Síntesis* (2007)
- <sup>3</sup> G. L. Squire, “Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering” *Cambridge University Press* (1978)
- <sup>4</sup> G.E. Bacon, “Neutron Diffraction” *Clarendon Press*, Oxford (1975)
- <sup>5</sup> H. M. Rietveld, **Acta Crystallogr.** 22, 151 (1967)
- <sup>6</sup> H. M. Rietveld, **J. Appl. Crystallogr.** 2, 65 (1969)
- <sup>7</sup> J. Rodríguez-Carvajal, **Physica B** (*Amsterdam*), 192, 55 (1993)
- <sup>8</sup> J. Rodríguez-Carvajal, “FullProf user’s guide” (1998)
- <sup>9</sup> R.A. Young, ed. “The Rietveld Method. New York: International Union of Crystallography” *Oxford University Press Inc.* (1995)
- <sup>10</sup> I. D. Brown, “Structure and Bonding in Crystals” Vol. 2 (eds O’Keeffe, M. & Navrotsky, A.) 1–30, Academic, New York (1981)
- <sup>11</sup> I. D. Brown y R. D. Shannon, **Acta Crystallogr. B** 41, 244 (1985)
- <sup>12</sup> I. D. Brown y D. Altermatt, **Acta Crystallogr. B** 41, 244 (1988)
- <sup>13</sup> N.E. Brese, **Acta Crystallogr B** 47, 192 (1991)



## **CAPÍTULO III. Perovskitas dobles tipo $\text{ACu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$**



### III.1. MOTIVACIÓN

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de diferentes perovskitas dobles basadas en Mn, las series  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  y  $\text{Lu}$ ) y  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x=0.0, 1.0, 2.0$ ), y la perovskita  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Asimismo, se describe la síntesis y caracterización de la perovskita compleja  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ , con Sn en posición B. El compuesto padre,  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , de esta familia de perovskitas, descrito por primera vez en 1975 por Chenavas *et al.*,<sup>1</sup> y estudiado en profundidad por Zenget *al.* en 1999<sup>2</sup> debido a sus interesantes propiedades magnetorresistivas, y por tanto, a su potencial tecnológico, se ha tratado de modificar con dopajes y sustituciones en años consecutivos con el objetivo de mejorar sus propiedades. La sustitución de  $\text{Ca}^{2+}$  por tierra rara  $\text{R}^{3+}$ , que da lugar a la familia de compuestos  $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ,<sup>3,4</sup> supone un efecto de dopaje con electrones y por tanto implica la creación de valencia mixta en el sitio B. La presencia de  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  en las posiciones octaédricas permite el *hopping* electrónico entre ambos sitios, dando lugar a la modificación de las propiedades de transporte y magnetotransporte, así como a un aumento de la temperatura de orden magnético (temperatura de Curie). Basados en estos resultados, en este capítulo se han realizado modificaciones estructurales, haciendo sustituciones en la posición B de la perovskita. En las dos primeras familias, la idea de introducir Fe en la subred de Mn es muy atractiva dado el fuerte magnetismo del catión  $\text{Fe}^{3+}$ , ya que en principio podría fortalecer las interacciones magnéticas en estos compuestos. El objetivo de esta sustitución es, por tanto, el estudio del efecto del dopaje con Fe en las posiciones B, pues esta subred es la responsable de las propiedades magnéticas y eléctricas en estos sistemas. Para ello se ha hecho un estudio sistemático correlacionando los parámetros estructurales con las propiedades magnéticas y eléctricas de los compuestos  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  a lo largo de la serie de los lantánidos.

En la segunda parte de este capítulo se estudia la estructura y las propiedades magnéticas y eléctricas de la nueva perovskita  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . La característica distintiva de este compuesto en comparación con otras fases de esta familia y la motivación de estudiar esta fase, es la presencia del catión  $\text{Cd}^{2+}$  en la posición A, catión 4d con orbitales bastante extensos que podrían producir modificaciones sustanciales en las propiedades de transporte. Como se ha comentado anteriormente, esta posición cristalográfica está ocupada normalmente por metales alcalinos (Na), alcalinotérreos (Ca o Sr) o tierras raras; el uso alternativo de Cd

como catión en la posición A sólo se ha descrito en los sistemas  $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  <sup>5,6,7</sup> y  $\text{CdMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . <sup>8</sup>

El caso de la perovskita  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$  es interesante desde el punto de vista magnético, porque representa uno de los pocos ejemplos de cupratos ferromagnéticos descritos en la bibliografía. El carácter no magnético del  $\text{Sn}^{4+}$  ofrece una excelente oportunidad para estudiar el magnetismo procedente exclusivamente de la subred A. En la mayoría de los compuestos con Cu, el solapamiento de los orbitales Cu-3d y O-2p da lugar a interacciones de superintercambio antiferromagnéticas a través de los enlaces Cu-O-Cu, a excepción de algunos ejemplos como  $\text{SeCuO}_3$  <sup>9</sup> y  $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ . <sup>10</sup> En el caso del  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ , la especial disposición de las unidades  $\text{CuO}_4$ , alineadas perpendicularmente unas respecto a otras, no induce interacciones antiferromagnéticas sino que el comportamiento magnético es de naturaleza ferromagnética debido a la interacción directa entre los electrones 3d de los átomos de Cu. <sup>11,12,13</sup> El objetivo de este último apartado es el estudio microscópico del magnetismo en la subred A del compuesto  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$  mediante difracción de neutrones.

## III.2. SERIE $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ Y SERIE $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$

### III.2.1. Síntesis de los materiales $\text{AA}_3'\text{B}_4\text{O}_{12}$

La síntesis de las muestras con fórmula general  $\text{ACu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  se lleva a cabo en condiciones extremas de presión y temperatura, utilizando para ello una prensa de pistón-cilindro. Para todas las muestras se requiere la preparación previa de precursores muy reactivos, obtenidos por el método de los citratos: las correspondientes cantidades estequiométricas de los reactivos  $\text{R}_2\text{O}_3$  (R= Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y y Bi),  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  o  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ;  $\text{Cu}(\text{NO})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCO}_3$  y  $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se disuelven en una disolución acuosa de ácido cítrico con unas gotas de  $\text{HNO}_3$ . La disolución se evapora lentamente dando lugar a una resina que se somete a un tratamiento térmico a 600 °C durante 12 h con el objetivo de eliminar el material orgánico. Los precursores obtenidos se mezclan mediante molienda con un 30% en peso de  $\text{KClO}_4$ , y posteriormente se introducen en una cápsula de oro; a la temperatura de reacción el  $\text{KClO}_4$  se descompone y genera *in situ* una presión extra de oxígeno que favorece la obtención de  $\text{Mn}^{4+}$ . La reacción tiene lugar a una presión de 2 GPa (R= Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y) o 3.5 GPa (R= Tb, Yb) y 1000 °C durante 1 h. El hecho de que los compuestos con Tb e Yb requieran presiones más elevadas se debe a la menor

estabilidad termodinámica que presenta esta familia de perovskitas a medida que el radio iónico de la tierra rara disminuye. Tras la reacción, los materiales se enfrían rápidamente (*quenching*) a temperatura ambiente y la presión se libera lentamente.

Los productos de reacción se obtienen en forma de polvo policristalino de alta pureza, y como pequeñas pastillas irregulares, que en caso de tener un tamaño adecuado, se utilizan para llevar a cabo las medidas de transporte. La muestra en forma de polvo policristalino, previamente lavada en una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  para eliminar el  $\text{KCl}$ , procedente de la descomposición del  $\text{KClO}_4$ , y el posible  $\text{CuO}$  sin reaccionar, se seca a  $150^\circ\text{C}$  durante 1 h y se homogeniza mediante molienda con el objetivo de proceder a la posterior caracterización estructural y magnética.

La caracterización inicial de todas las muestras se lleva a cabo por difracción de rayos x, con el propósito de evaluar la pureza y cristalinidad de las mismas. Posteriormente, un estudio estructural y magnético más profundo por difracción de neutrones se realizó en el Instituto Laue-Langevin de Grenoble. Las estructuras se refinaron por el método Rietveld <sup>14</sup> usando el programa Fullprof, <sup>15</sup> utilizando una función pseudo-Voigt para generar la forma de la línea de los picos de difracción.

Las medidas magnéticas se realizaron en un SQUID comercial: la susceptibilidad magnética se midió en un rango de temperatura de 4-400 K bajo un campo magnético de 0.1 T y las isothermas de la magnetización se obtuvieron para campos magnéticos entre -5 y 5 T. Las medidas de transporte y magnetotransporte se llevaron a cabo en un sistema PPMS entre 10 y 300 K bajo un campo magnético de 9 T, utilizando la técnica de las cuatro puntas.

### III.2.2. Resultados de las muestras de la serie $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$

#### III.2.2.1. Estructura cristalográfica

En los diagramas de difracción de rayos x de los compuestos pertenecientes a la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  (Figura III.1), se observa la presencia de fases únicas, libres de impurezas, y con reflexiones intensas y bien definidas. Los diagramas son característicos de una perovskita cúbica centrada en el cuerpo con reflexiones de superestructura debidas al orden 1:3 de los cationes R y Cu en las posiciones A de la perovskita. Todas las reflexiones se indexaron en una celdilla de simetría cúbica, en el grupo espacial  $Im-3$ .

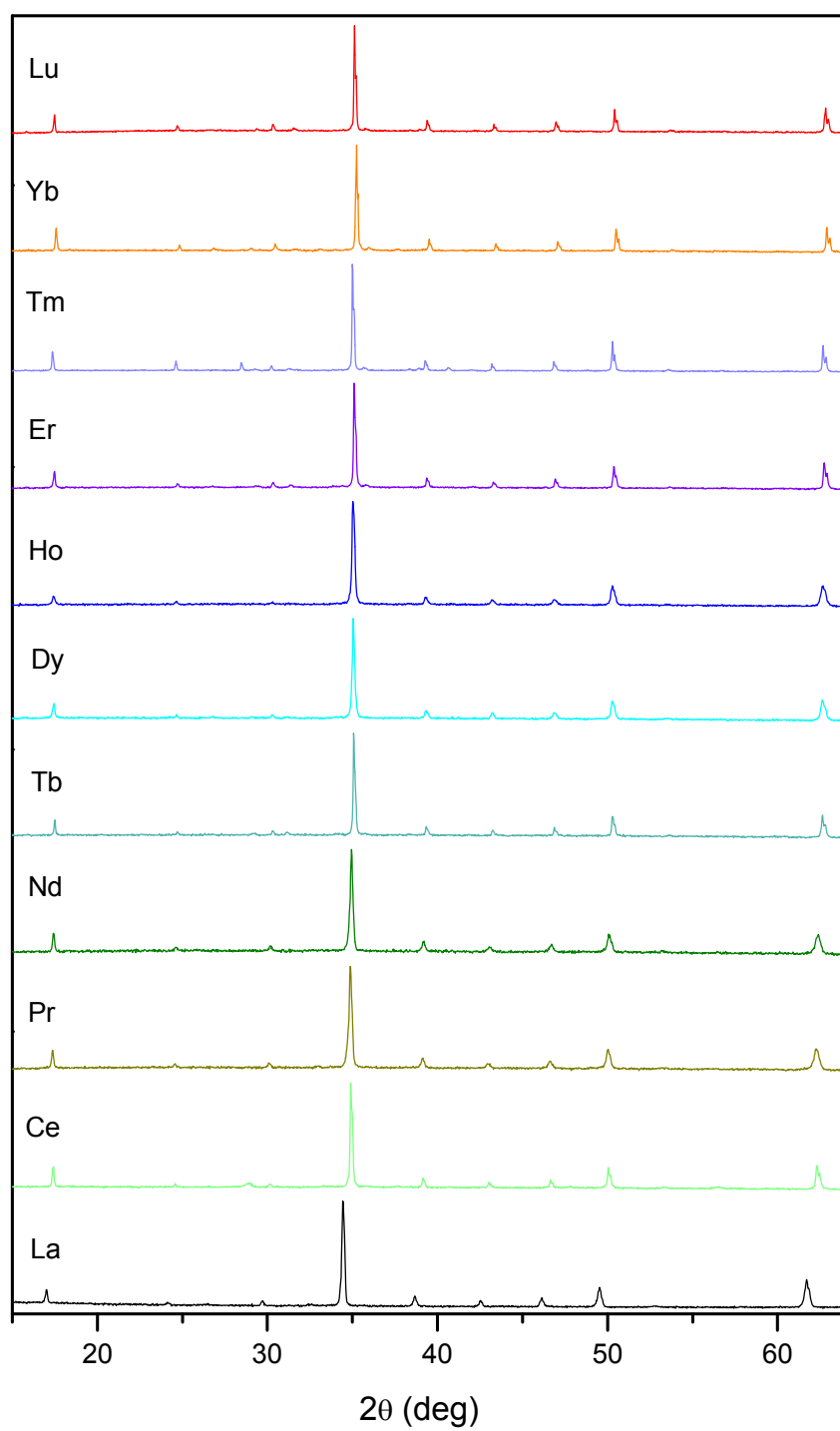


Figura III.1. Diagramas de DRX para la serie  $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$ .

El resultado del refinamiento Rietveld del diagrama de DRX de la muestra de  $\text{HoCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  se muestra como ejemplo en la Figura III.2. donde también se muestran los índices de las reflexiones de Bragg.

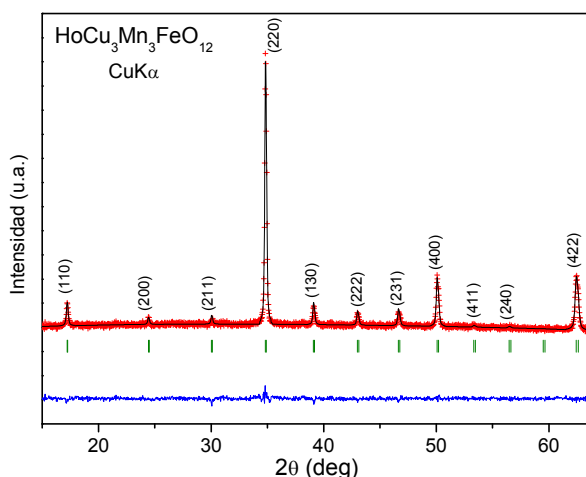


Figura III.2. Refinamiento Rietveld de la estructura  $\text{HoCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  a partir de los datos del diagrama de DRX ( $\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), calculados (línea negra), la diferencia (línea azul) y las reflexiones de Bragg correspondientes a los picos de difracción estructurales (líneas verdes).

Para la realización de un estudio cristalográfico más riguroso, la estructura de todos los compuestos se refinó en el grupo espacial  $Im\bar{3}$ , a partir de los datos obtenidos por difracción de neutrones, utilizando el compuesto  $\text{CaCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ <sup>16</sup> como modelo de partida, donde los átomos R ocupan las posiciones de Wyckoff  $2a$  (0,0,0), los átomos de Cu las  $6b$  ( $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ), los átomos de Mn y Fe están distribuidos aleatoriamente en los sitios  $8c$  ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ) y los O en los sitios  $24g$  (0,y,z). Al asumir que los átomos de Mn y Fe se disponen al azar en las posiciones  $8c$ , se refinaron los factores de ocupación complementaria constriéndolos a la ocupación total. La difracción de neutrones es una técnica especialmente adecuada para detectar a los cationes Fe en las posiciones del Mn, pues los factores de *scattering* de ambos iones tienen signos opuestos. Por la misma razón, el factor de desplazamiento térmico ( $B_{\text{iso}}$ ) de los átomos en la posición  $8c$  no fue refinado y se mantuvo con un valor fijo de  $0.3 \text{ \AA}^2$ ; el factor de *scattering* promedio de este sitio es muy débil. Además, también se refinó el factor de ocupación de la posición  $6b$ , permitiendo que algunos átomos de  $\text{Mn}^{3+}$ , también cationes Jahn-Teller, se introdujeran de manera aleatoria en la posición del Cu. Después del

refinamiento, se observó una cantidad significativa de  $\text{Mn}^{3+}$  en el sitio *6b*. Parece que la presencia de  $\text{Mn}^{3+}$  en la posición A' de la perovskita contribuye a la estabilización de estos materiales sintetizados en condiciones de presiones moderadas. El refinamiento de los factores de ocupación de los átomos de oxígeno resultó en desviaciones poco significativas de la estequiometría completa. Tras el refinamiento, utilizando el modelo anteriormente descrito, se obtuvieron factores de discrepancia entorno al 6%. Los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento (parámetros de red, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos isotrópicos y factores de fiabilidad del ajuste) se resumen en la Tabla III.1. La Tabla III.2 muestra las fórmulas cristalográficas resultantes tras el refinamiento de los factores de ocupación. El buen acuerdo obtenido entre los diagramas de DNP observados y calculados, se puede observar en la Figura III.3.

Tabla III.1. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad para los compuestos de la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298K. <sup>a</sup>Se considera el radio iónico de  $\text{Ce}^{4+}$ . <sup>b</sup>La desviación estándar del factor de ocupación para el sitio *6b* es 0.005. <sup>c</sup>La desviación estándar del factor de ocupación para el sitio *8b* es 0.001.

	La	Ce	Pr	Nd	Tb	Dy
$v_{\text{III}} \Gamma_{\text{R}}$ (Å)	1.160	0.97	1.126	1.109	1.040	1.027
a (Å)	7.34513(7)	7.3186(1)	7.3267(1)	7.28951(6)	7.28950(6)	7.27950(9)
V (Å <sup>3</sup> )	396.2767	391.999(9)	393.30(1)	383.3423	387.342(5)	385.749(9)
<b>R<sub>2a</sub></b>						
B (Å <sup>2</sup> )	0.42(7)	0.262(8)	0.58(1)	0.644(5)	0.505(4)	0.458(3)
<b>(Cu/Mn)<sub>6b</sub></b>						
<sup>a</sup> Occ. (Cu/Mn) <sub>6b</sub>	0.87/0.13	1.00/0.00	0.88/0.10	0.90/0.10	0.939/0.066	0.970/0.034
B (Å <sup>2</sup> )	0.76(2)	0.670(3)	0.933(5)	0.811(3)	0.868(3)	0.751(4)
<b>(Mn/Fe)<sub>8c</sub></b>						
<sup>b</sup> Occ (Mn/Fe) <sub>8c</sub>	0.735/0.265	0.746/0.254	0.745/0.253	0.750/0.250	0.745/0.253	0.742/0.256
B (Å <sup>2</sup> )	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>O<sub>24g</sub></b>						
y (O)	0.30323(2)	0.29793(3)	0.30248(3)	0.30012(2)	0.30012(2)	0.29932(4)
z (O)	0.18073(3)	0.17481(3)	0.17980(3)	0.17812(3)	0.17812(3)	0.17751(3)
B (Å <sup>2</sup> )	0.984(4)	0.746(1)	0.883(1)	0.689(1)	0.775(1)	0.626(2)
<b>Factores de fiabilidad</b>						
$\chi^2$	5.87	3.28	2.03	1.86	1.76	2.27
R <sub>p</sub> (%)	3.22	3.45	3.16	2.10	2.05	1.92
R <sub>wp</sub> (%)	4.22	4.41	4.12	2.69	2.62	2.50
R <sub>exp</sub> (%)	1.74	2.44	2.89	1.97	1.97	1.66
R <sub>I</sub> (%)	3.56	8.23	4.89	4.55	3.99	6.07

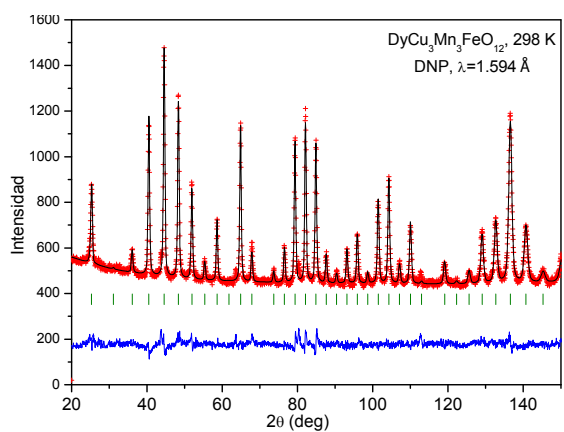
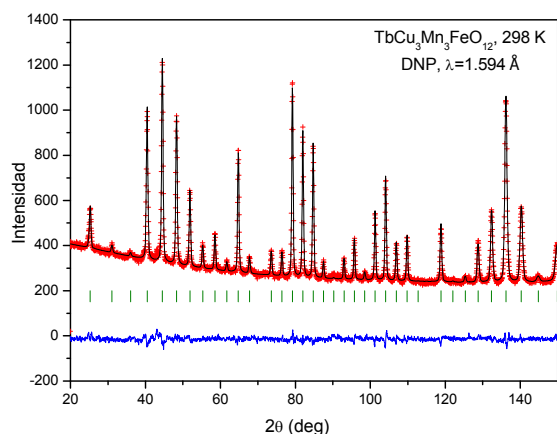
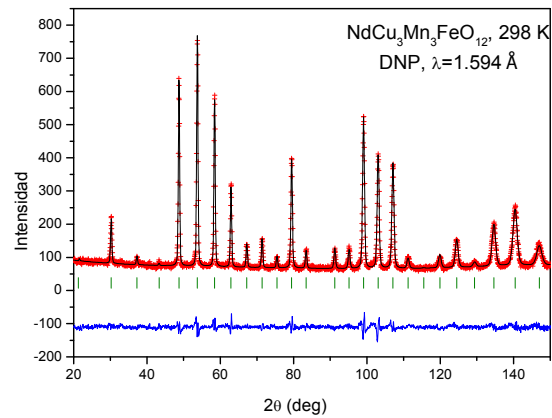
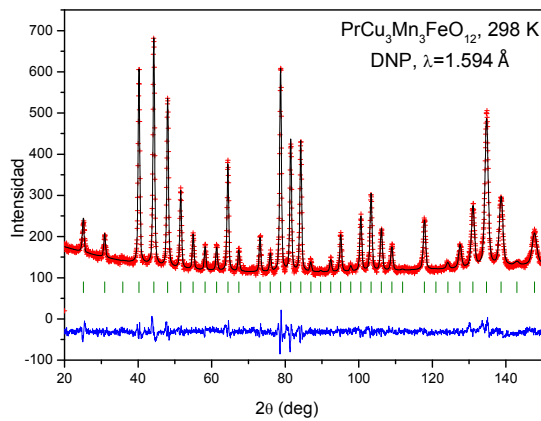
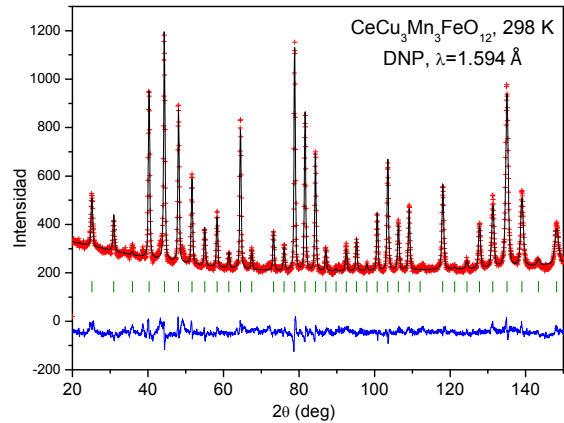
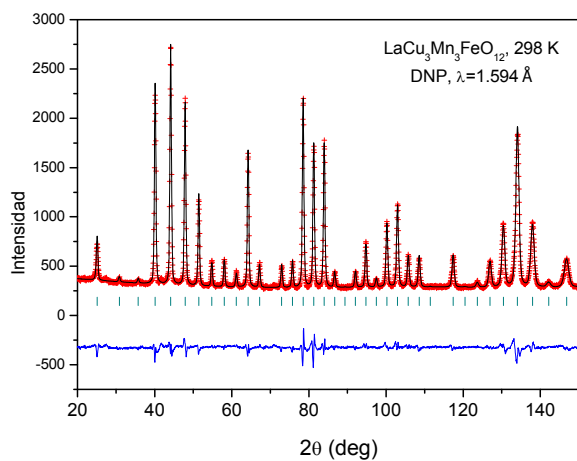


	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$^{VIII}r_R (\text{\AA})$	1.019	1.015	1.004	0.994	0.985	0.977
a ( $\text{\AA}$ )	7.2791(1)	7.2786(1)	7.27337(6)	7.26836(8)	7.2616(3)	7.2603(1)
V ( $\text{\AA}^3$ )	385.71(1)	385.614(9)	384.772(5)	383.983(7)	382.914(9)	382.707(9)
<b>R<sub>2a</sub></b>						
B ( $\text{\AA}^2$ )	0.462(8)	0.442(6)	0.523(5)	1.019(9)	0.47(3)	0.56(4)
<b>(Cu/Mn)<sub>6b</sub></b>						
<sup>a</sup> Occ. (Cu/Mn) <sub>6b</sub>	0.975/0.025	0.985/0.015	0.979/0.005	0.979/0.020	0.968/0.031	0.977/0.022
B ( $\text{\AA}^2$ )	0.92(2)	1.153(5)	0.900(4)	0.887(8)	0.77(3)	0.67(3)
<b>(Mn/Fe)<sub>8c</sub></b>						
<sup>b</sup> Occ (Mn/Fe) <sub>8c</sub>	0.749/0.250	0.758/0.241	0.765/0.239	0.754/0.246	0.796/0.204	0.754/0.245
B ( $\text{\AA}^2$ )	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>O<sub>24g</sub></b>						
y (O)	0.29898(4)	0.29930(3)	0.29916(3)	0.29858(4)	0.2991(2)	0.2987(2)
z (O)	0.17812(4)	0.17808(3)	0.17746(3)	0.17716(4)	0.1768(8)	0.1771(2)
B ( $\text{\AA}^2$ )	0.904(7)	1.035(2)	0.715(1)	0.758(3)	0.55(2)	0.64(2)
<b>Factores de fiabilidad</b>						
$\chi^2$	0.971	1.19	3.51	1.35	2.76	2.53
R <sub>p</sub> (%)	4.45	3.98	3.10	4.70	2.89	2.93
R <sub>wp</sub> (%)	5.66	5.07	4.10	6.04	3.77	3.75
R <sub>exp</sub> (%)	5.74	4.66	2.19	5.21	2.27	2.35
R <sub>i</sub> (%)	4.54	4.00	5.22	5.84	4.73	7.81

Tabla III.2. Fórmula estequiométrica y valencia del Mn en posición B de los compuestos



R	Fórmula obtenida	Valencia Mn sitio B
La	$\text{La}[\text{Cu}_{2.56(1)}\text{Mn}_{0.43(1)}][\text{Mn}_{2.902(5)}\text{Fe}_{1.097(5)}]\text{O}_{12}$	3.89+
Ce	$\text{Ce}[\text{Cu}_3][\text{Mn}_{2.98(9)}\text{Fe}_{1.02(9)}]\text{O}_{12}$	3.69+
Pr	$\text{Pr}[\text{Cu}_{2.65(5)}\text{Mn}_{0.30(5)}][\text{Mn}_{2.97(1)}\text{Fe}_{1.01(1)}]\text{O}_{12}$	3.96+
Nd	$\text{Nd}[\text{Cu}_{2.7(4)}\text{Mn}_{0.3(4)}][\text{Mn}_{2.99(1)}\text{Fe}_{1.00(1)}]\text{O}_{12}$	3.91+
Tb	$\text{Tb}[\text{Cu}_{2.81(1)}\text{Mn}_{0.20(1)}][\text{Mn}_{2.980(1)}\text{Fe}_{1.013(1)}]\text{O}_{12}$	3.94+
Dy	$\text{Dy}[\text{Cu}_{2.91(2)}\text{Mn}_{0.10(2)}][\text{Mn}_{2.97(1)}\text{Fe}_{1.03(1)}]\text{O}_{12}$	3.97+
Y	$\text{Y}[\text{Cu}_{2.92(2)}\text{Mn}_{0.07(2)}][\text{Mn}_{2.99(3)}\text{Fe}_{1.00(3)}]\text{O}_{12}$	3.99+
Ho	$\text{Ho}[\text{Cu}_{2.95(1)}\text{Mn}_{0.04(1)}][\text{Mn}_{3.034(5)}\text{Fe}_{0.966(5)}]\text{O}_{12}$	3.98+
Er	$\text{Er}[\text{Cu}_{2.94(1)}\text{Mn}_{0.01(1)}][\text{Mn}_{3.062(5)}\text{Fe}_{0.956(5)}]\text{O}_{12}$	3.99+
Tm	$\text{Tm}[\text{Cu}_{2.94(2)}\text{Mn}_{0.06(2)}][\text{Mn}_{3.02(2)}\text{Fe}_{0.98(2)}]\text{O}_{12}$	3.97+
Yb	$\text{Yb}[\text{Cu}_{2.90(2)}\text{Mn}_{0.09(2)}][\text{Mn}_{3.19(1)}\text{Fe}_{0.81(1)}]\text{O}_{12}$	3.92+
Lu	$\text{Lu}[\text{Cu}_{2.93(2)}\text{Mn}_{0.07(2)}][\text{Mn}_{3.02(1)}\text{Fe}_{0.98(1)}]\text{O}_{12}$	3.97+



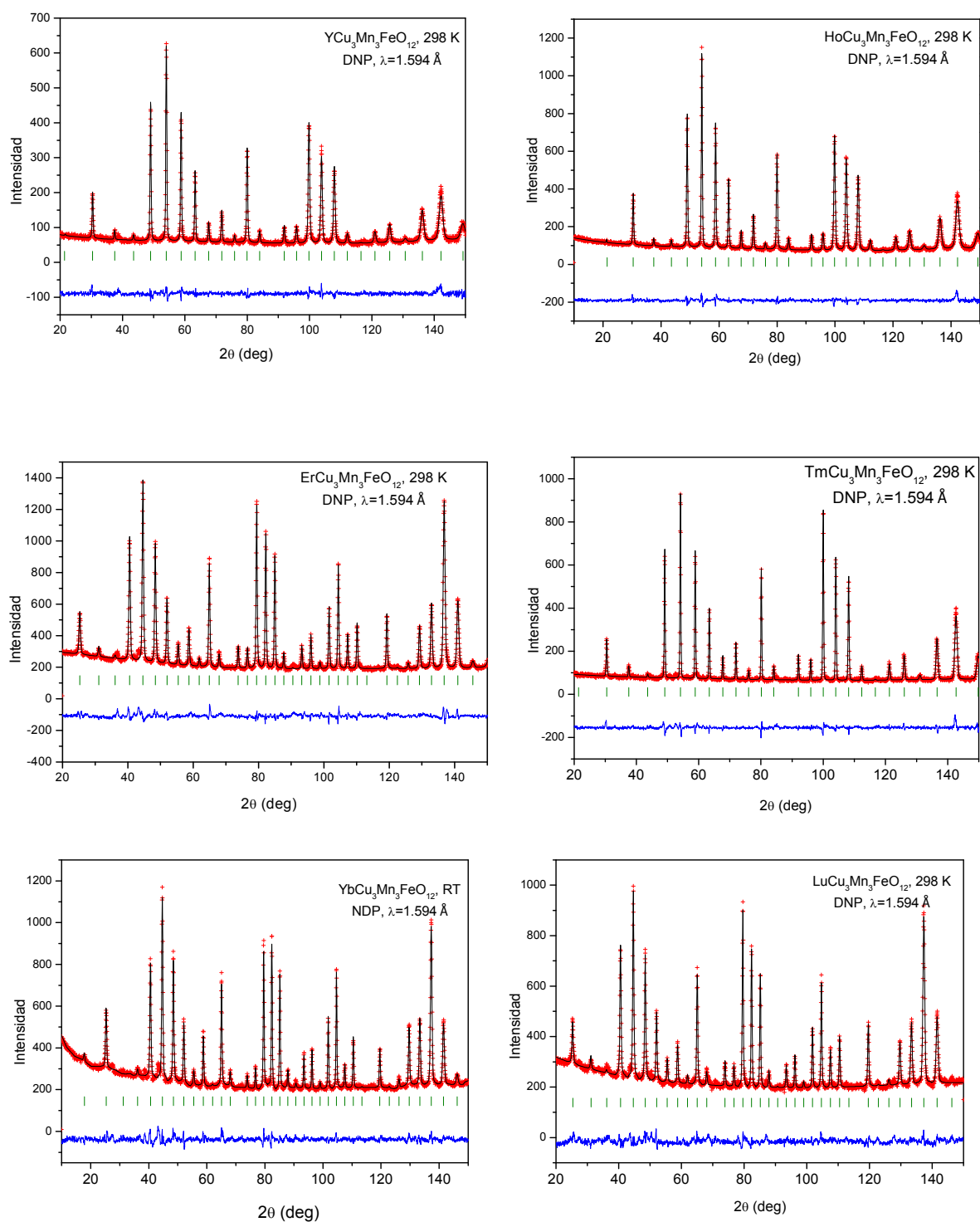


Figura III.3. Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  a partir de los datos obtenidos en el difractómetro D2B (ILL) a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg (líneas verdes).

La Figura III.4 muestra un esquema de la estructura cristalina de los óxidos  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ . Los cationes  $(\text{Mn}, \text{Fe})_{8c}$  están situados en el centro de octaedros cuasi regulares  $\text{BO}_6$ , inclinados cierto ángulo. Esta distorsión tiene lugar como consecuencia del pequeño tamaño de los iones R y  $(\text{Cu}, \text{Mn})_{6b}$ , y se produce para optimizar las distancias de enlace R-O y  $(\text{Cu}, \text{Mn})_{6b}$ -O. Las distancias y ángulos de enlace más importantes se resumen en la Tabla III.3. Las distancias  $(\text{Mn}, \text{Fe})_{8c}$ -O decrecen linealmente con el tamaño de la tierra rara, sin embargo el ángulo de inclinación, definido como  $\phi = (180 - \omega)/2$ , siendo  $\omega = \text{Mn}_{8c}-\hat{\text{O}}-\text{Mn}_{8c}$  ( $\sim 140^\circ$ ), se mantiene prácticamente invariante a lo largo de la serie. En la posición A de la perovskita, los átomos  $\text{R}_{2a}$  se encuentran coordinados a 12 átomos de oxígeno, con todas sus distancias R-O iguales; y los cationes  $(\text{Cu}, \text{Mn})_{6b}$  presentan un entorno de coordinación fuertemente distorsionado que dan lugar a una coordinación pseudo plano-cuadrada, muy adecuada para albergar cationes  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  tipo Jahn-Teller. Las unidades plano cuadradas no son estrictamente regulares, pues como se observa en la Tabla III.3, hay dos ángulos de enlace O-(Cu, Mn) $_{6b}$ -O diferentes. Las unidades plano cuadradas varían ligeramente a lo largo de la serie.

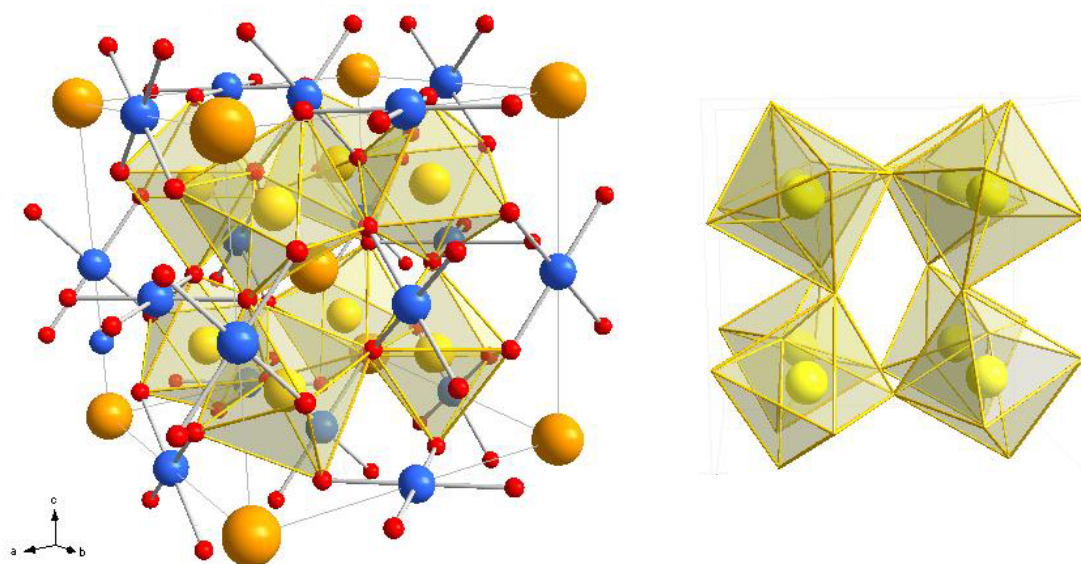


Figura III.4. Vista de la estructura de  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ . Las esferas naranjas, azules, amarillas y rojas representan los átomos de R,  $(\text{Cu}, \text{Mn})_{6b}$ ,  $(\text{Mn}, \text{Fe})_{8c}$  y O respectivamente. En la figura de la derecha se observa la fuerte inclinación de los octaedros  $\text{BO}_6$ .

Tabla III.3. Principales distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) para los compuestos  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 K.

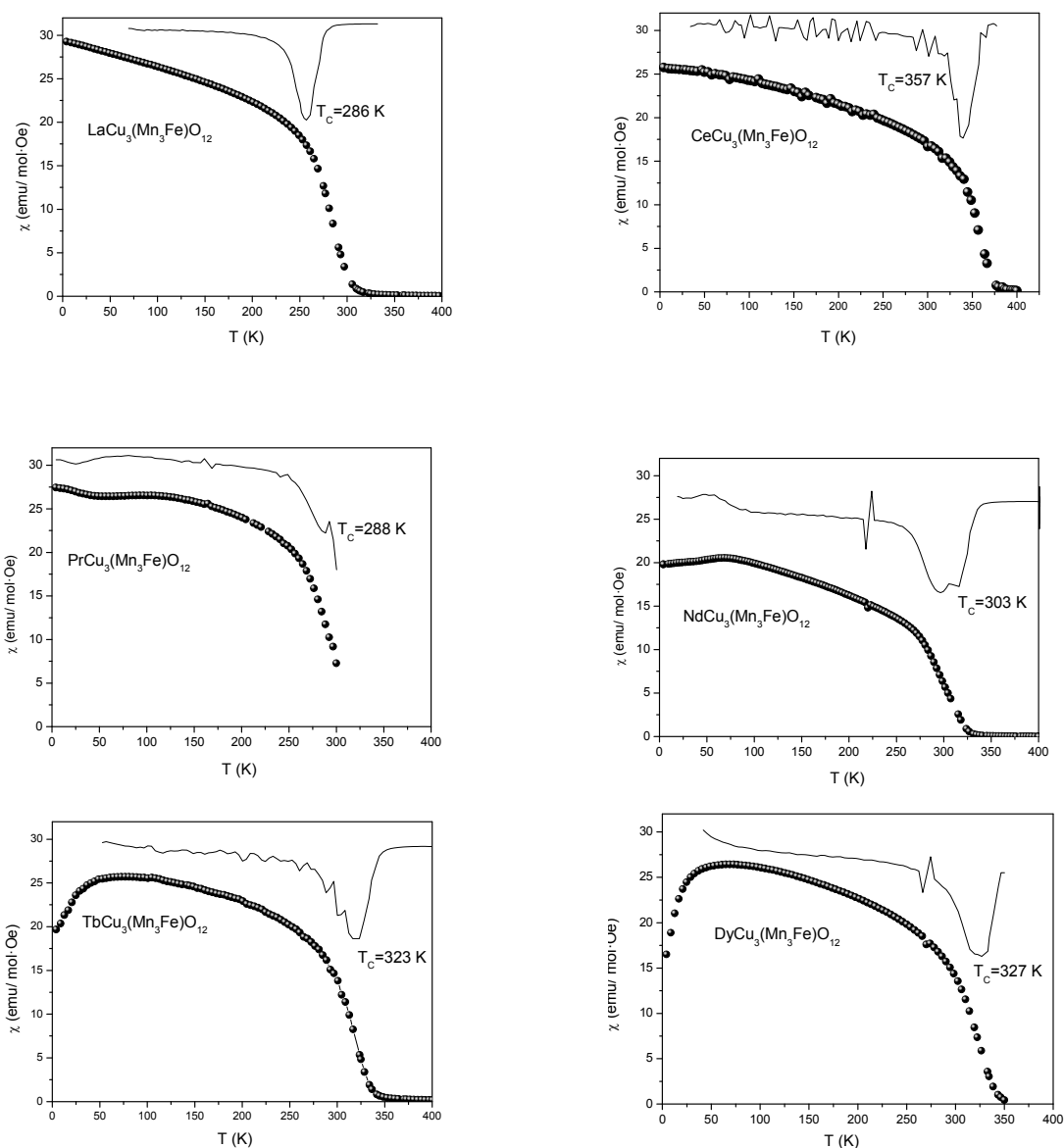
	La	Ce	Pr	Nd	Tb	Dy
<b>Poliedro <math>\text{RO}_{12}</math></b>						
R-O (x12)	2.5927(2)	2.5281(2)	2.5782(2)	2.5713(3)	2.5440(2)	2.5332(3)
<b>Poliedro <math>(\text{Cu/Mn})\text{O}_{12}</math></b>						
Cu-O (x4)	1.9624(2)	1.9555(2)	1.9570(2)	1.9581(3)	1.9516(2)	1.9503(3)
Cu-O (x4)	2.7547(1)	2.8019(2)	2.7565(1)	2.7563(2)	2.7619(1)	2.7649(2)
Cu-O (x4)	3.8053(2)	3.2276(2)	3.2272(2)	3.2210(2)	3.2080(1)	3.2029(2)
O-(Cu/Mn)-O	85.13(1)	81.73(1)	84.62(1)	83.41(1)	83.41(1)	82.99(2)
O-(Cu/Mn)-O	94.86(2)	98.27(2)	95.38(2)	95.58(2)	96.59(1)	97.01(2)
<b>Octaedro <math>\text{MnO}_6</math></b>						
Mn-O (x6)	1.94517(7)	1.9425(8)	1.9410(8)	1.9381(1)	1.9311(1)	1.9285(3)
Mn-O-Mn	141.477(3)	140.740(3)	141.359(4)	141.496(5)	141.367(3)	141.348(5)
$\phi$	19.26	19.62	19.32	19.25	19.32	19.33
Cu-O-Mn	108.9(6)	108.7(7)	108.9(7)	108.9(9)	108.7(9)	108.7(9)
O-Mn-O	89.74(1)	87.38(1)	89.39(1)	89.22(1)	88.50(9)	88.19(1)
O-Mn-O	90.26(1)	92.61(1)	90.61(1)	90.78(2)	91.50(1)	91.81(2)

	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>Poliedro <math>\text{RO}_{12}</math></b>						
R-O (x12)	2.5333(3)	2.5349(2)	2.5299(2)	2.5235(3)	2.5189(7)	2.521(1)
<b>Poliedro <math>(\text{Cu/Mn})\text{O}_{12}</math></b>						
Cu-O (x4)	1.9551(3)	1.9530(2)	1.9493(2)	1.9497(3)	1.9472(1)	1.946(1)
Cu-O (x4)	2.7624(2)	2.7612(2)	2.7617(1)	2.7658(2)	2.7658(2)	2.7626(7)
Cu-O (x4)	3.1979(2)	3.1994(2)	3.1996(2)	3.1962(2)	3.194(3)	3.194(1)
O-(Cu/Mn)-O	83.09(2)	82.91(2)	83.04(1)	82.67(2)	82.6(3)	87.7(1)
O-(Cu/Mn)-O	96.91(2)	97.88(2)	96.96(2)	97.33(2)	97.4(3)	97.3(1)
<b>Octaedro <math>\text{MnO}_6</math></b>						
Mn-O (x6)	1.9267(1)	1.9272(2)	1.9267(2)	1.9253(1)	1.924(1)	1.923(1)
Mn-O-Mn	141.632(5)	141.544(4)	141.367(4)	141.398(5)	141.33(6)	141.34(2)
$\phi$	19.18	19.24	19.32	19.29	19.33	19.33
Cu-O-Mn	108.57(1)	108.6(1)	108.7(1)	108.6(1)	108.6(1)	1108.66(4)
O-Mn-O	89.19(1)	88.27(1)	88.21(1)	87.93(2)	87.9(2)	87.87(6)
O-Mn-O	91.80(2)	91.72(2)	91.78(1)	92.06(1)	92.1(2)	93.03(8)

### III.2.2.2. Propiedades Magnéticas

Las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de los compuestos  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  se muestran en la Figura III.5. Todos los óxidos de la serie presentan un comportamiento magnético característico de un orden ferri-ferromagnético espontáneo. La temperatura de orden magnético, obtenida como el mínimo de la primera derivada de la curva de la susceptibilidad, presenta valores crecientes a lo largo de la serie, desde 286 K para el compuesto de La hasta 351 K para  $\text{R} = \text{Yb}$ , con excepción del compuesto de Ce  $\text{CeCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ , que presenta una temperatura de orden magnético especialmente alta ( $T_c = 357 \text{ K}$ ).



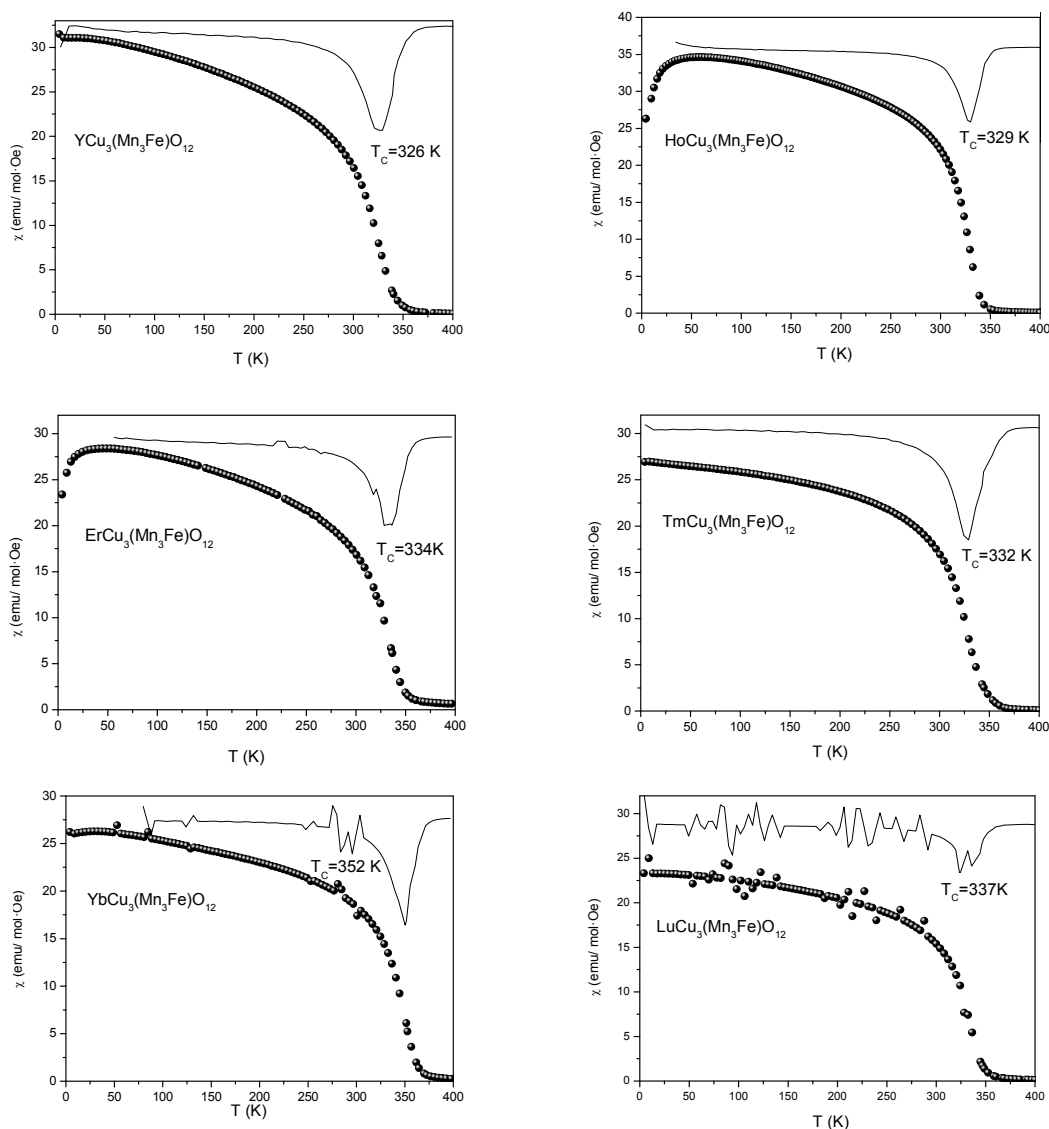


Figura III.5. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos de la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ , medidos a 0.1 T. La curva superior corresponde a la primera derivada de la curva de susceptibilidad, a partir de la cual se estima  $T_C$ .

A bajas temperaturas, la magnetización sufre una caída en aquellos compuestos que contienen tierras raras con momentos magnéticos altos. Este peculiar comportamiento observado en los compuestos con  $R = \text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$  y  $\text{Er}$  se asocia con el ordenamiento magnético de las tierras raras.<sup>3</sup> A temperaturas inferiores a las temperaturas de orden  $T_{N2}$  (incluida en la Tabla III. 4) comienzan a aparecer interacciones magnéticas de largo alcance y los momentos magnéticos de los cationes  $R^{3+}$  se acoplan antiferromagnéticamente con los cationes de la subred B, dando lugar a una disminución de la magnetización total.

Por encima de la temperatura de Curie, la inversa de la susceptibilidad magnética,  $\chi^{-1}$ , presenta un comportamiento lineal (Figura III.6), ofreciendo un buen ajuste a la ley de Curie-Weiss para la mayoría de los compuestos. Para algunos de ellos (R= Nd, Pr, Er), el rango de alta temperatura no es suficientemente extenso para llevar a cabo el ajuste lineal. Los parámetros obtenidos, constante de Curie ( $\theta$ ) y momento paramagnético efectivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ), se muestran en la Tabla III.4. El valor de la constante de Curie es en todos los casos positiva y próxima a los valores de la temperatura  $T_C$ , lo que sugiere que las interacciones que predominan son de naturaleza ferromagnética, probablemente debido al acoplamiento dentro de las subredes A o B. La Figura III.6 muestra un ejemplo del ajuste de la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura a un comportamiento de Curie-Weiss.

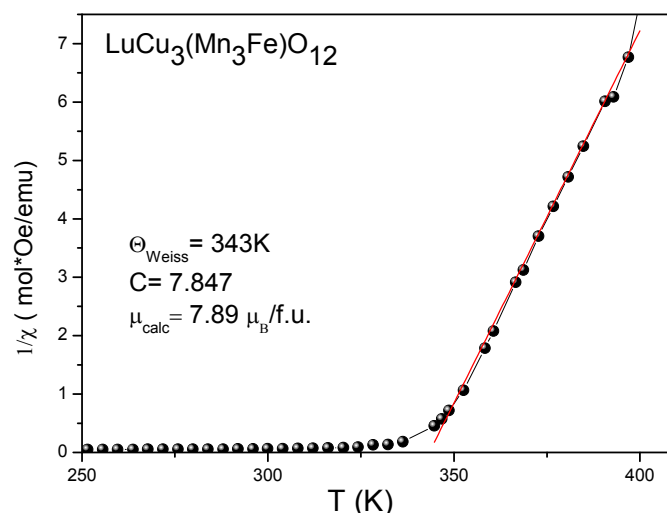


Figura III.6. Inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Se muestra el ajuste a la ley de Curie-Weiss de la parte paramagnética.

El momento magnético teórico se determinó a partir de la ecuación:  $\mu_{\text{eff}} = [\mu_B^2(R^{3+}) + (3-x)\mu_B^2(\text{Cu}^{2+}) + (2x)\mu_B^2(\text{Mn}^{3+}) + (3-x)\mu_B^2(\text{Mn}^{4+}) + \mu_B^2(\text{Fe}^{3+})]^{1/2}$ , dada la fórmula general  $R^{3+}(\text{Cu}^{2+}_{(3-x)}\text{Mn}^{3+}_{(x)})_{6b}(\text{Mn}^{3+}_{(x)}\text{Mn}^{4+}_{(3-x)}\text{Fe}^{3+})_{8c}\text{O}_{12}$  para las diferentes estequiometrías obtenidas a partir de los datos de DNP y considerando los siguientes momentos paramagnéticos mostrados en la Tabla III.5. Los valores teóricos y experimentales de los momentos paramagnéticos se muestran en la Tabla III. 4; en todos los casos los valores obtenidos experimentalmente son inferiores a los calculados, sugiriendo la existencia de interacciones magnéticas, probablemente de corto alcance, en el rango de temperatura medido.



Tabla III. 4. Parámetros magnéticos de los compuestos de la serie obtenidos a partir de las medidas magnéticas y de los datos de DNP a 5 K.

Compuesto	$M_s$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$M_{s\text{calc}}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$T_C$ (K)	$T_{N2}$ (DNP, K)	$T_{N2}$ ( $\chi$ , K)	$\theta_{\text{Weiss}}$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$\mu_{\text{calc}}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )
$\text{LaCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	10.17	10.28	286	-	-	304	6.97	10.06
$\text{CeCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	8.35	12.02	357	-	-	370	6.25	9.87
$\text{PrCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	11.29	11.49	288	-	-	-	-	10.42
$\text{NdCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	7.62	7.91	303	-	83	-	-	10.46
$\text{TbCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	5.74	6.88	323	77	51	324	10.13	13.58
$\text{DyCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	4.52	5.64	327	56	42	332	8.62	14.31
$\text{YCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	9.57	10.93	326	-	-	344	6.92	9.49
$\text{HoCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	5.73	7.79	329	25	29	342	6.35	14.07
$\text{ErCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	5.51	6.43	334	29	40	-	-	13.46
$\text{TmCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	10.33	13.99	332	-	-	351	6.37	12.09
$\text{YbCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	9.90	11.06	352	-	-	355	9.50	10.36
$\text{LuCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	8.38	11.12	337	-	-	343	7.95	9.47

Tabla III.5. Momentos paramagnéticos.

Catión	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}^{4+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Ho}^{3+}$	$\text{Er}^{3+}$	$\text{Tm}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$
Momento paramagnético ( $\mu_B$ )	1.73	4.90	3.87	5.91	3.5	3.5	9.5	10.6	10.4	9.5	7.3	4.5

Las curvas de magnetización en función del campo magnético se midieron a 4 K y 300 K. En la Figura III.7 se representan las isothermas de todas las muestras de la serie 4 K. Las curvas son características de materiales ferro- ferrimagnéticos: la aplicación de un campo magnético pequeño da lugar a una fuerte respuesta de la magnetización, alcanzándose valores máximos a tan solo 0.5 T en la mayoría de los compuestos; la histéresis es insignificante en todos los casos. A 300 K se puede observar cierta magnetización, pues la temperatura de orden magnético es superior a la temperatura ambiente para todas las muestras. En la gráfica insertada se pueden observar las curvas de magnetización frente al campo para el compuesto con R= Tb a 4, 50 y 300 K.

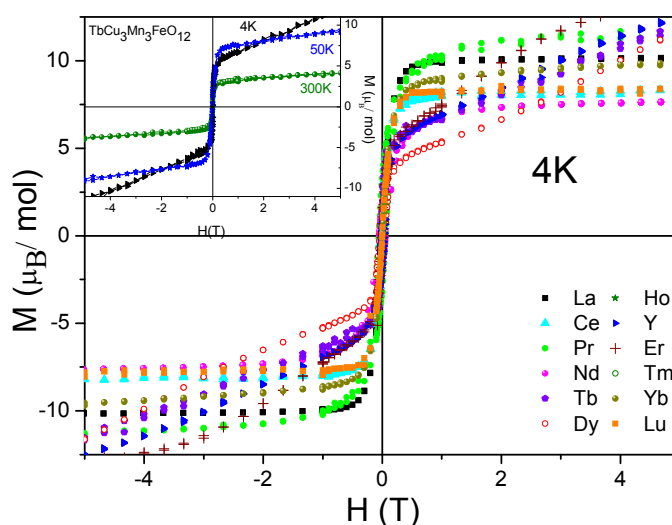


Figura III.7. Magnetización en función del campo magnético aplicado a 4 K para los compuestos de la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ .

En el caso de los compuestos con tierras raras con momentos magnéticos altos (Tb, Dy, Er, Ho), se observa un incremento constante de la magnetización con el campo, debido a la polarización de los momentos de las tierras raras. En estos casos, la  $M_S$  se estima a partir de la tangente de la curva a  $H=0$  T, la Figura III.8 se muestra como ejemplo. La orientación de momentos magnéticos de estas tierras raras sufren una inversión, pasando de un acoplamiento antiparalelo a un acoplamiento paralelo respecto a los momentos de los átomos de la subred  $(\text{Mn}, \text{Fe})_{8c}$ . Este proceso implica la destrucción de la estructura magnética a baja temperatura y un progresivo volteo de los momentos de las tierras raras, como se observa en el ejemplo del  $\text{TbCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  en la Figura III.9. La Tabla III.4 incluye la magnetización de saturación observada, y se compara con la observada teniendo en cuenta que: (i) los momentos magnéticos de las subredes  $6b$  y  $8c$  están acoplados ferrimagnéticamente; (ii) la configuración electrónica del estado fundamental para los cationes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  es  $t_{2g}^6 e_g^3$  ( $S = 1/2$ ),  $t_{2g}^3 e_g^1$  ( $S = 2$ ),  $t_{2g}^3 e_g^0$  ( $S = 3/2$ ), y  $t_{2g}^3 e_g^2$  ( $S = 5/2$ ) respectivamente, y (iii) los momentos magnéticos ordenados de las tierras raras se determinan por difracción de neutrones a 2 K (ver siguiente apartado). La magnetización de saturación estimada es en todos los casos ligeramente superior que la magnetización observada, por ejemplo, la magnetización observada y calculada para el  $\text{TbCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  presentan valores de 5.74 y 6.88  $\mu_B$  respectivamente. Esto se debe a que los momentos magnéticos del Mn y Fe, situados en la posición  $8c$ , no se alinean completamente paralelos si no que presentan cierta inclinación.

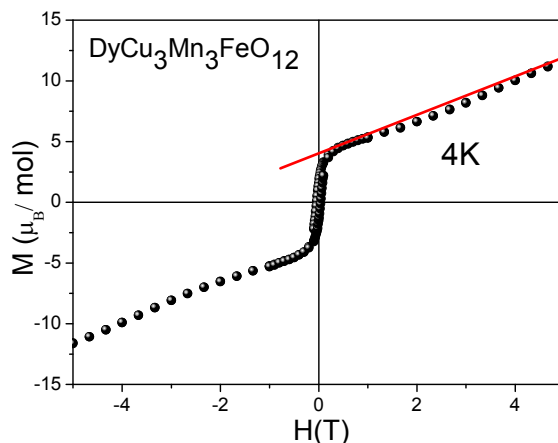


Figura III.8. Ejemplo de la determinación de la  $M_s$  para el compuesto  $R=\text{Dy}$ ; el corte de la línea roja con el  $H=0$  da el valor de  $M_s$ .

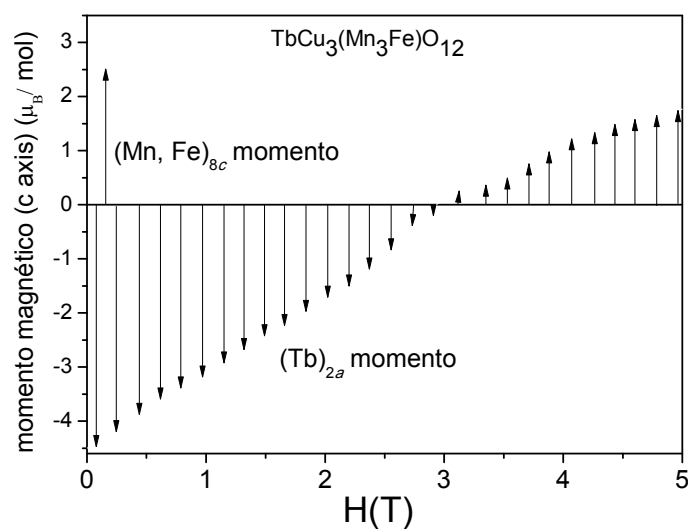


Figura III.9. Dibujo de la evolución de los momentos magnéticos del Tb en función del campo magnético a 4 K.

Es interesante comparar las propiedades magnéticas de los compuestos de la serie  $RCu_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  con los compuestos sin Fe,  $RCu_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .<sup>3</sup> Se observa que la introducción de Fe en la subred B provoca una disminución en la temperatura de orden magnético ( $T_C$ ) en todos los miembros de la serie. Por ejemplo, el  $\text{ErCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  presenta una  $T_C = 405$  K y disminuye hasta 334 K en el correspondiente compuesto  $\text{ErCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ . La introducción de Fe en la subred del Mn debilita las interacciones ferromagnéticas entre los átomos de Mn,

pues según las reglas de Goodenough-Kanamori <sup>17</sup> las interacciones Fe-O-Mn han de ser AFM. El resultado sugerido es un acoplamiento entre el Mn y el Fe con los momentos magnéticos cantedos. La orientación relativa no se puede determinar a partir de DNP debido a que ambos átomos se localizan al azar en las mismas posiciones cristalográficas. Sin embargo, la falta de colinealidad se pone de manifiesto en una reducción del momento magnético global de la posición  $8c$ , así como en la reducción de la magnetización de saturación respecto a lo que se estima en un alineamiento colineal entre el Mn y el Fe. Además, la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  dificulta el mecanismo de *hopping* electrónico entre  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ : el mecanismo de doble intercambio no está favorecido entre el  $\text{Mn}^{4+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ) y el  $\text{Fe}^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ), ya que se formaría  $\text{Fe}^{4+}$  que es inestable en condiciones normales. A pesar de la reducción de la  $T_C$ , estas fases presentan temperaturas de orden magnético por encima de temperatura ambiente y siguen siendo interesantes en aplicaciones prácticas.

### III.2.2.3. Estructura magnética

La estructura magnética ha sido determinada mediante el análisis Rietveld de los diagramas de difracción de neutrones, medidos a 2 K para las muestras con R= Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb. Respecto a los patrones de difracción medidos a temperatura ambiente, se observa el aumento de intensidad de ciertas reflexiones a bajos ángulos como consecuencia de la contribución del *scattering* magnético, por tanto, la estructura magnética queda definida por el vector de propagación  $k=0$ .

La estructura magnética se ha ajustado a un modelo de ordenamiento colineal antiferromagnético (AFM), donde los espines de los átomos  $(\text{Mn,Fe})_{8c}$  se disponen antiparalelamente respecto a los espines de los átomos  $(\text{Cu, Mn})_{6b}$ , con los momentos magnéticos dirigidos en la dirección del eje  $c$  (en una estructura cúbica la dirección del momento real no puede determinarse a partir de un experimento de polvo), dando lugar a una estructura magnética global ferrimagnética. A 2 K, los momentos magnéticos de las tierras raras también participan en la estructura magnética; el mejor ajuste corresponde con un alineamiento AFM de los espines de  $\text{R}^{3+}$  respecto a los espines de la subred  $8c$ . La estructura cristalina también se refinó a partir de los datos de DNP a 2 K, la Tabla III.6 contiene los parámetros atómicos refinados y la Tabla III.7 muestra las principales distancias y ángulos de enlace. En todos los compuestos, los momentos magnéticos obtenidos del refinamiento de DNP a baja temperatura, presentan un valor entorno a  $2.5 \mu_B/\text{át.}$  para los átomos situados en

las posiciones  $8c$ , que es menor a los  $3 \mu_B$  esperados para  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $4 \mu_B$  para  $\text{Mn}^{3+}$  y  $5 \mu_B$  para  $\text{Fe}^{3+}$  (alto spin). Este resultado se puede explicar teniendo en cuenta el acoplamiento AFM de los momentos del  $\text{Mn}^{4+}$  y del  $\text{Fe}^{3+}$  en la subred  $8c$ , que se encuentran probablemente canted; los neutrones sólo detectan el promedio del ordenamiento de largo alcance de este acoplamiento complejo. El momento magnético ordenado para las posiciones  $(\text{Cu}, \text{Mn})_{6b}$  es en todos los casos negativo e inferior al esperado en muestras que contienen  $\text{Mn}^{3+}$  ( $S=2$ ) en esta posición. Probablemente, los momentos del Mn no se alineen paralelamente con los momentos del Cu en la posición  $6b$ , como se ha observado en el compuesto  $\text{CaCu}_{2.5}\text{Mn}_{4.5}\text{O}_{12}$ .<sup>18</sup> En la Figura III.10 se muestra, como ejemplo, un esquema de la estructura magnética del compuesto  $\text{HoCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  y la Figura III.11 ilustra el buen acuerdo entre los diagramas DNP observados y calculados a 2 K. Del refinamiento de la muestra R= Ho se obtienen momentos magnéticos con valores de  $2.82(4) \mu_B$ ,  $-0.71(3) \mu_B$  y  $-3.52(7) \mu_B$  para los cationes localizados en los sitios  $8c$ ,  $6b$  y  $2a$  respectivamente. La Tabla III.6 muestra los momentos magnéticos obtenidos para todas las muestras. En todos los casos se observa el mismo tipo de acoplamiento, los espines de  $(\text{Mn}, \text{Fe})_{8c}$  se orientan antiparalelos a los momentos de  $(\text{Cu}, \text{Mn})_{6b}$  y a los de las tierras raras.

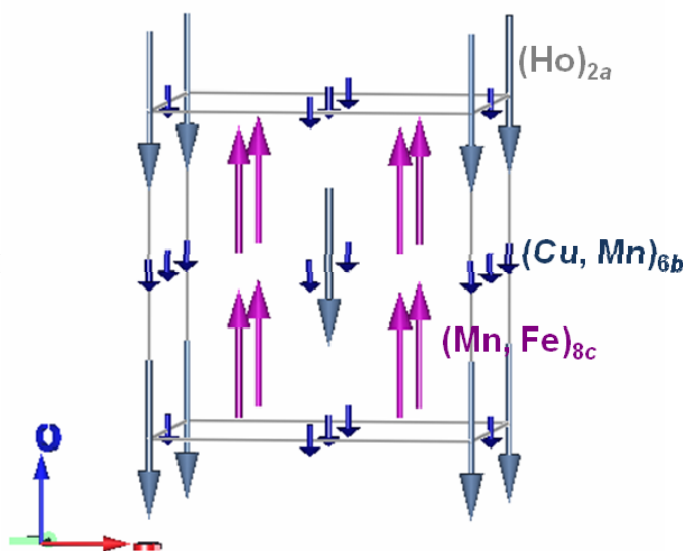
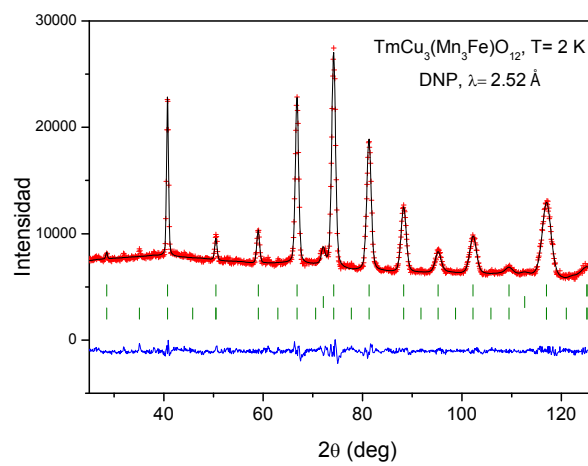
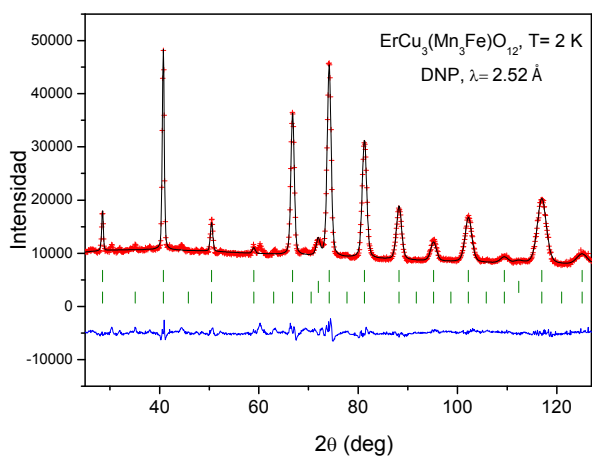
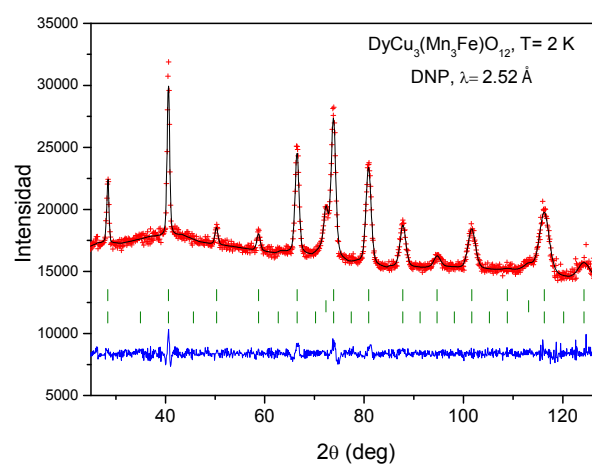
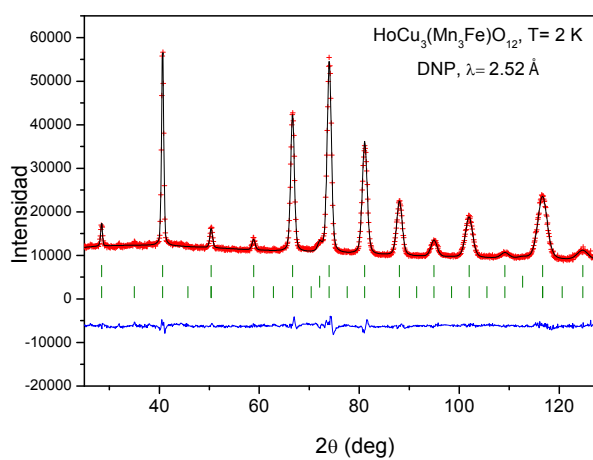
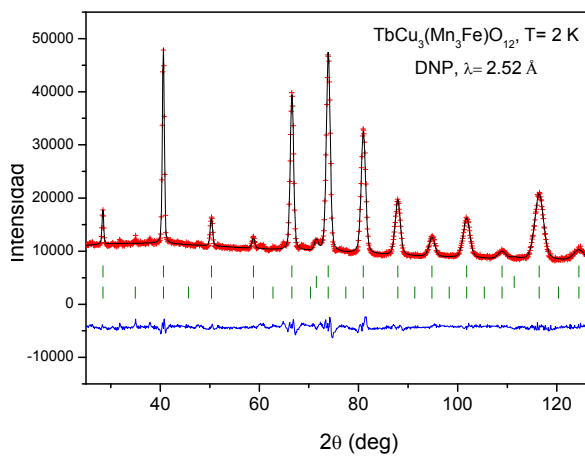
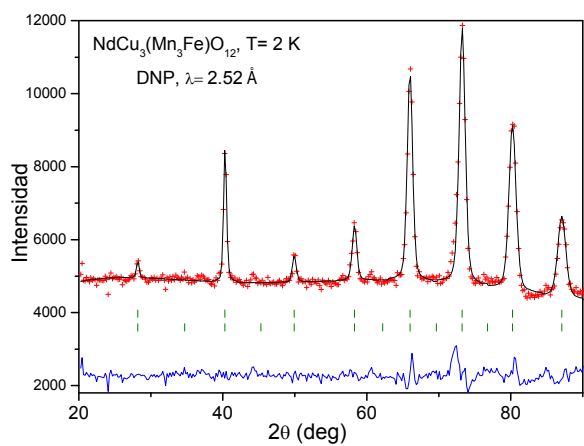


Figura III.10. Esquema de la estructura magnética del compuesto  $\text{HoCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ . Los momentos magnéticos en la posición  $8c$  sólo muestran la proyección sobre el eje  $c$ , en el dibujo no se observa el *canting* de dichos momentos.



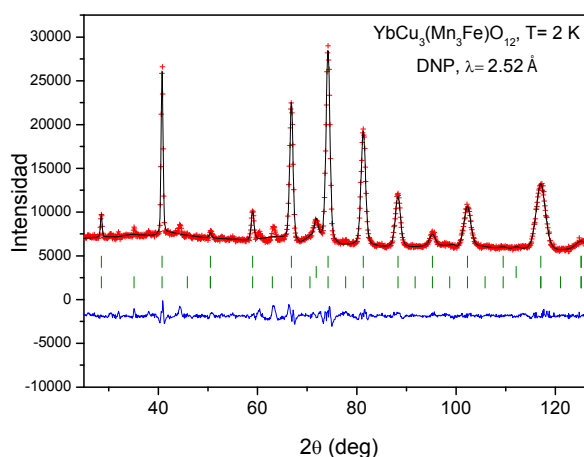
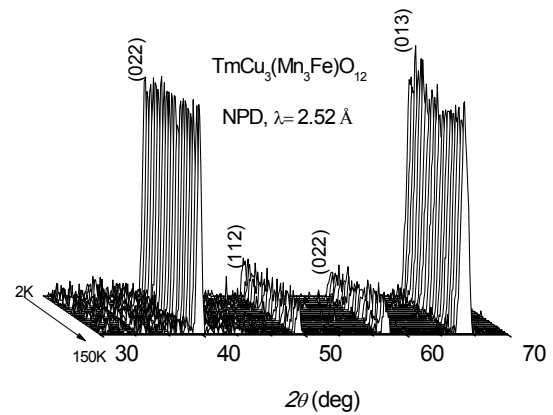
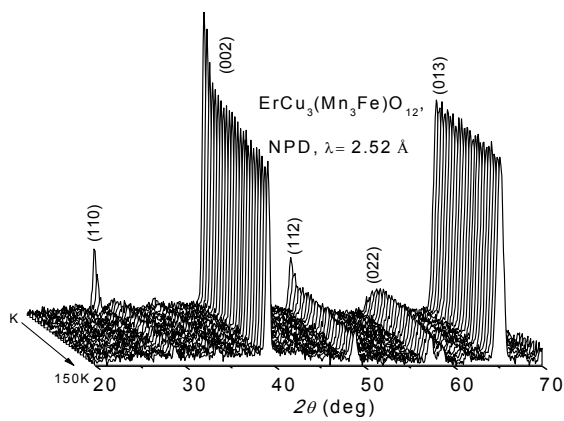
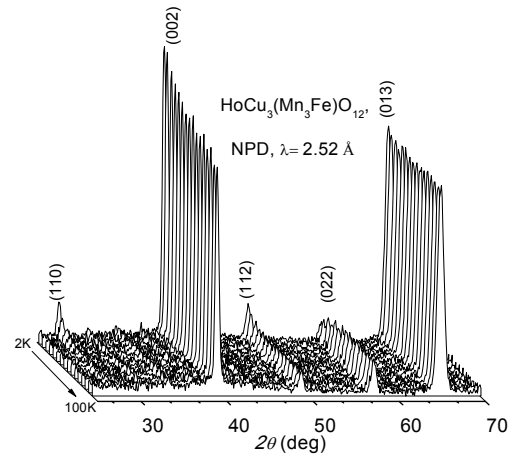
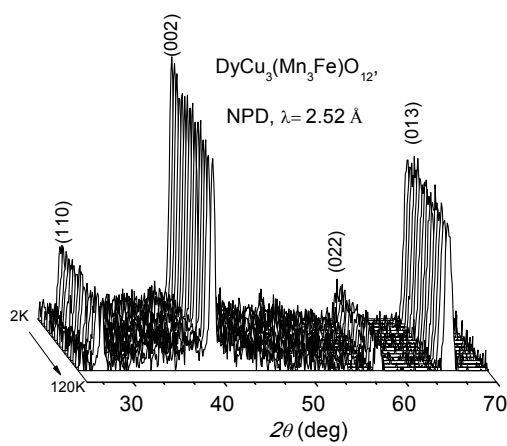
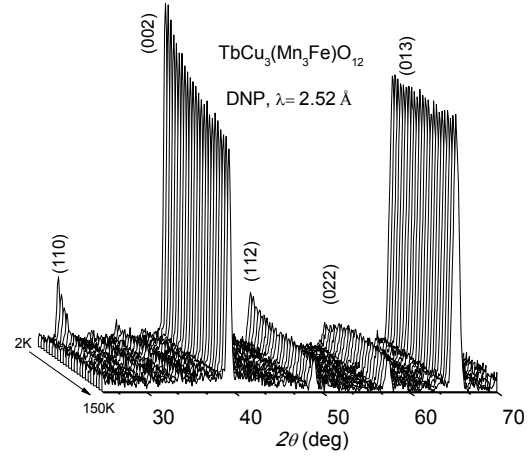
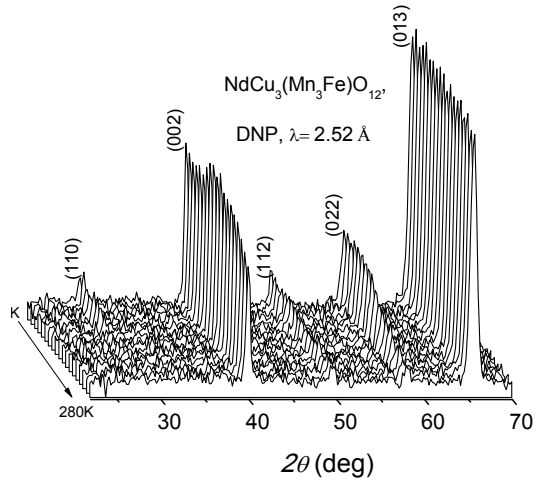


Figura III.11. Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos  $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$  ( $R = Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$  e  $Yb$ ) a partir de los datos obtenidos en el difractómetro D1B (ILL) 2 K. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg para la estructura cristalina (primera fila de líneas verdes), portamuestras de vanadio (segunda fila de líneas verdes), y estructura magnética (tercera fila de líneas verdes).

El ordenamiento de los momentos de las tierras raras se siguió “in situ” mediante DNP; en la Figura III.12 se representa la evolución térmica de los diagramas de DNP de los compuestos  $R = Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$  e  $Yb$ , adquiridos secuencialmente en el rango de temperatura 2-150 K. A bajos ángulos, la intensidad de algunas reflexiones de Bragg, especialmente la [002] y la [112], aumentan progresivamente a medida que la temperatura desciende debido al ordenamiento ferrimagnético de las subredes  $8c$  y  $6b$ . Adicionalmente, se observa cierta contribución magnética sobre la reflexión [110]; su intensidad se ve incrementada drásticamente a temperaturas inferiores a  $T_{N2}$  como consecuencia del ordenamiento magnético de largo alcance de los cationes  $R^{3+}$ . Este aumento de intensidad, correspondiente al ordenamiento magnético de la tierra rara, se aprecia en los mismos compuestos en los que se ha observado un decaimiento de la susceptibilidad a bajas temperaturas. En algunos compuestos ( $R = Tb, Ho$  y  $Er$ ), la intensidad de la reflexión (022) disminuye a bajas temperaturas; esto procede del factor geométrico del factor de estructura magnético para las posiciones relativas de  $R$  y  $(Mn, Fe)$ . La evolución térmica de las intensidades de algunas reflexiones para el compuesto  $R = Er$  se representa en la Figura III.13, donde se aprecia claramente la tendencia comentada. En la Tabla III.4 se incluye la temperatura de orden magnético de la subred de la tierra rara ( $T_{N2}$ ) determinada a partir de los datos de DNP y de los datos de la susceptibilidad magnética. Como se ha descrito anteriormente, el modelo que mejor se ajusta a la estructura magnética corresponde con un

ordenamiento antiferromagnético de la tierra rara respecto a los espines de los cationes situados en el sitio  $\delta c$ .





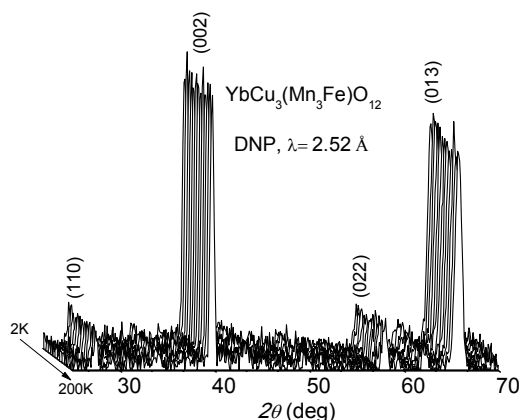


Figura III.12. Evolución térmica de los difractogramas de DNP para las muestras  $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$  ( $R=Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ ).

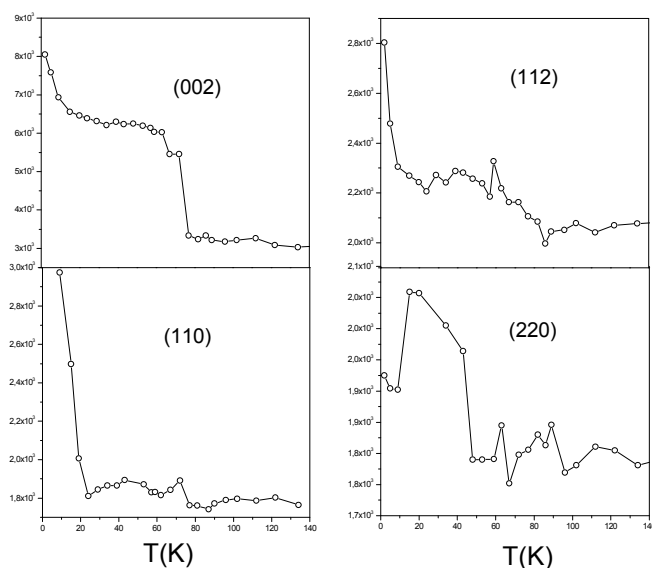


Figura III.13. Evolución térmica de las intensidades de algunas reflexiones obtenidas de los datos de DNP para el compuesto  $ErCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$ .

A partir del refinamiento secuencial de las estructuras magnéticas a diferentes temperaturas, se han obtenidos los momentos magnéticos ordenados de los diferentes cationes situados en las posiciones  $2a$ ,  $6b$  y  $8c$ ; en la Figura III.14 se puede observar su evolución. Los cationes situados en las subredes  $6b$  y  $8c$ , ordenados magnéticamente a temperatura ambiente,

muestran un ligero incremento, en valor absoluto, del momento magnético a medida que desciende la temperatura. En el caso de la tierra rara, se observa un brusco aumento del momento magnético, correspondiente con la temperatura de orden magnético definida como  $T_{N2}$ . Los momentos magnéticos de la tierra rara, ordenados antiferromagnéticamente con los cationes de la subred  $8c$ , presentan una evolución térmica con la misma tendencia que la observada en la evolución térmica de la susceptibilidad magnética.

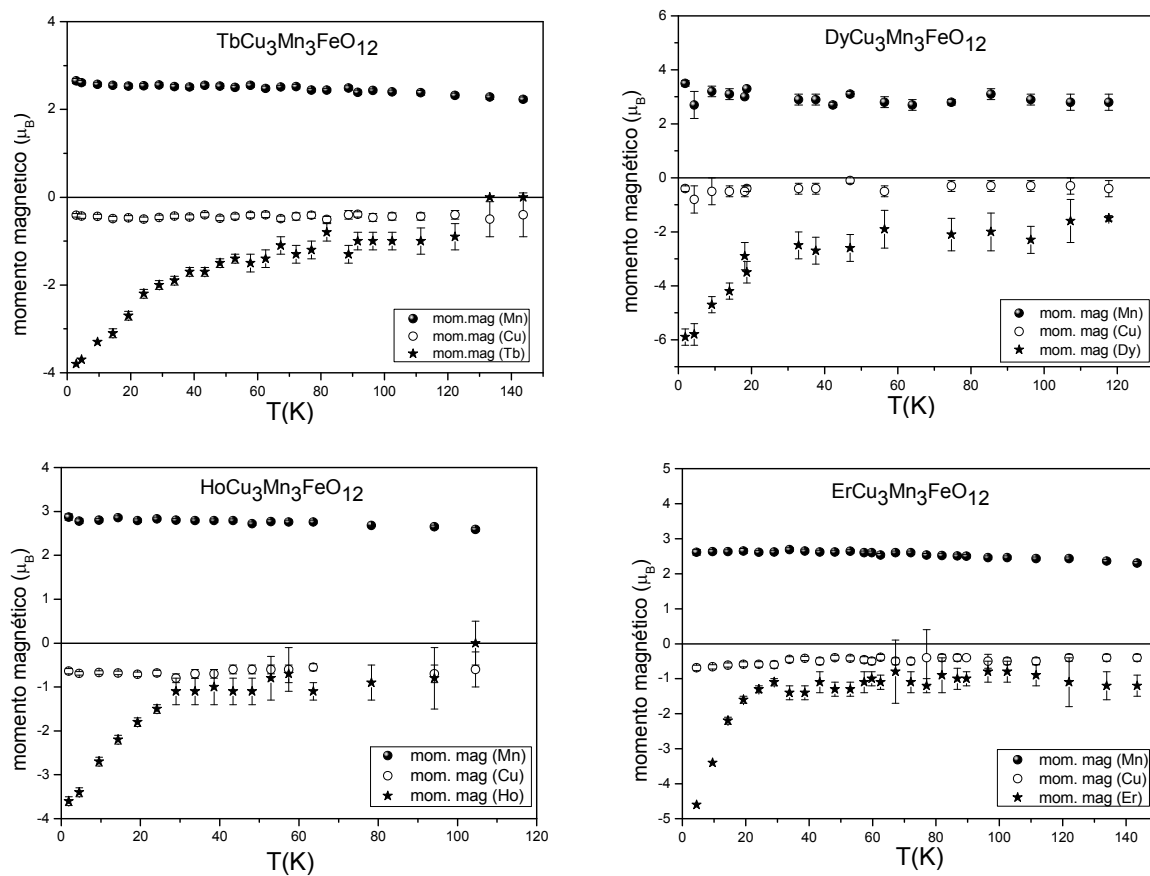


Figura III.14. Evolución térmica los momentos magnéticos ordenados del Mn, Cu y R de los compuestos  $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$  (R= Tb, Dy, Ho y Er) obtenidos del refinamiento secuencial de los datos de DNP.

Tabla III.6. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, momentos magnéticos y factores de fiabilidad para los compuestos de la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  ( $\text{R}=\text{Nd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$  e  $\text{Yb}$ ) obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 2 K.

	Nd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
a (Å)	7.317(2)	7.2666(4)	7.2728(7)	7.2582(3)	7.2451(4)	7.2432(4)	7.2424(5)
V (Å <sup>3</sup> )	391.69(2)	380.31(4)	384.69(7)	382.37(3)	380.30(4)	380.01(4)	379.87(4)
<b>R<sub>2a</sub></b>							
momento mag. (μ <sub>B</sub> )	-1.1(4)	-4.45(1)	-5.6(2)	-3.52(7)	-4.5(1)	-	-
<b>(Cu/Mn)<sub>6b</sub></b>							
momento mag. (μ <sub>B</sub> )	-0.14(2)	-0.73(6)	-0.3(1)	-0.71(3)	-0.73(6)	-0.53(4)	-0.18(7)
<b>(Mn/Fe)<sub>8c</sub></b>							
momento mag. (μ <sub>B</sub> )	2.4(3)	2.58(4)	3.3(1)	2.82(4)	2.57(7)	2.72(4)	2.36(6)
<b>O<sub>24g</sub></b>							
y (O)	0.299(2)	0.30014(7)	0.3008(2)	0.29909(6)	0.298691(8)	0.29856(7)	0.2984(4)
z (O)	0.177(2)	0.17789(6)	0.1784(2)	0.17880(5)	0.17733(8)	0.17772(7)	0.1768(4)
<b>Factores de fiabilidad</b>							
χ <sup>2</sup>	3.94	63.5	27.9	238	12.8	97.6	153
R <sub>p</sub> (%)	2.00	2.17	1.22	1.93	2.55	1.89	2.29
R <sub>wp</sub> (%)	2.79	2.96	1.61	2.53	3.34	2.47	3.20
R <sub>i</sub> (%)	3.23	2.99	1.50	2.80	5.26	1.07	3.61
R <sub>mag</sub> (%)	4.99	4.86	1.75	3.56	4.93	2.34	4.49

 Tabla III.7. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para de los compuestos  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  ( $\text{R}=\text{Nd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$  e  $\text{Yb}$ ) obtenidos del refinamiento de las estructuras a partir de datos de difracción de neutrones a 2 K.

	Nd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
<b>Poliedro RO<sub>12</sub></b>							
R-O (x12)	2.543(1)	2.5353(5)	2.5436(7)	2.5292(4)	2.5167(4)	2.5122(4)	2.512(3)
<b>Poliedro (Cu/Mn)O<sub>12</sub></b>							
Cu-O (x4)	1.960(1)	1.9443(5)	1.945(1)	1.9521(4)	1.9437(6)	1.9457(6)	1.920(4)
Cu-O (x4)	2.783(7)	2.7546(3)	2.7512(7)	2.7498(2)	2.7554(3)	2.7574(3)	2.758(2)
Cu-O (x4)	3.1684(5)	3.1993(4)	3.2427(1)	3.1856(3)	3.1856(5)	3.1826(4)	3.136(2)
O-(Cu/Mn)-O	82.8(1)	83.34(4)	83.70(9)	83.34(3)	82.75(4)	82.57(4)	82.5(2)
O-(Cu/Mn)-O	97.2(1)	96.66(4)	96.30(9)	93.66(3)	97.25(5)	97.43(4)	97.5(2)
<b>Octaedro MnO<sub>6</sub></b>							
Mn-O (x6)	1.939(5)	1.9255(2)	1.927(1)	1.9201(4)	1.9189(6)	1.9179(6)	1.9188(1)
Mn-O-Mn		141.28(1)	141.30(3)	141.84(1)	141.43(1)	141.52(1)	141.32(1)
φ	141.3(2)	19.39	19.35	19.08	19.28	19.24	19.34
Cu-O-Mn	108.7(4)	108.80(2)	108.85(4)	108.51(2)	108.62(2)	108.53(2)	108.9(1)
O-Mn-O	88.0(6)	88.47(2)	88.73(6)	88.34(2)	87.99(3)	87.83(4)	87.8(2)
O-Mn-O	92.0(8)	91.53(2)	91.27(7)	91.66(3)	92.0184)	92.17(4)	92.1(2)

### III.2.2.4. Propiedades de transporte

Las propiedades de transporte de los compuestos de la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  se representan en la Figura III.15. En todos los casos se observa un comportamiento semiconductor en el rango de temperatura 5-300 K. A temperatura ambiente, los valores de resistividad varían de 220  $\Omega$  para  $R = \text{Er}$  a 3.1  $\Omega$  para  $R = \text{Lu}$ . Estos valores muestran que no hay ninguna relación entre la resistividad y la naturaleza o radio iónico de la tierra rara. Al comparar las propiedades de transporte de los óxidos de la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  con los correspondientes compuestos sin Fe en la posición B, todos ellos de naturaleza metálica, se observa que la introducción de Fe en la posición B de la perovskita da lugar a un cambio dramático en las propiedades de transporte, pasando desde un comportamiento metálico a un comportamiento semiconductor. La presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en la subred del  $\text{Mn}^{4+}$  dificulta los saltos electrónicos dentro de la subred 8c, debido a la imposibilidad de transferencia de carga entre  $\text{Mn}^{4+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Se produce, por tanto, cierta perturbación del mecanismo de doble intercambio entre  $\text{Mn}^{4+}$ - $\text{Mn}^{3+}$ , que es el principal mecanismo de conducción en los compuestos de la serie  $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ,<sup>19</sup> dando lugar a un aumento de la resistencia que explica este cambio en las propiedades eléctricas.

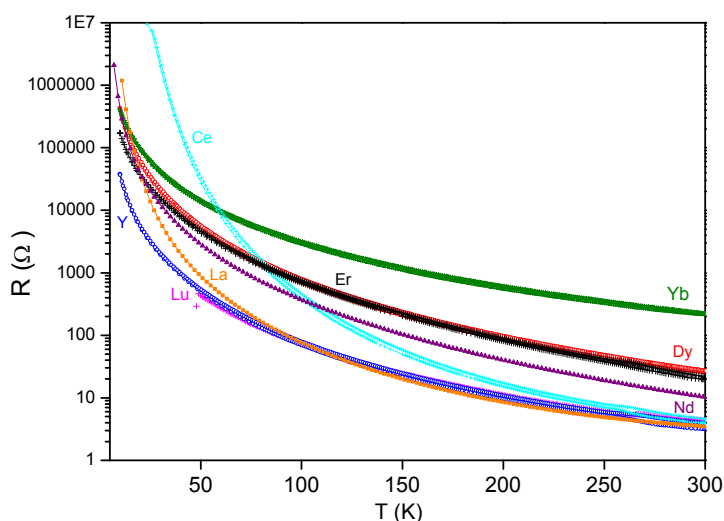


Figura III.15. Resistencia frente a temperatura para las muestras  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  ( $R = \text{La, Ce, Nd, Dy, Y, Er, Yb}$  y  $\text{Lu}$ ).

En cuanto a los cambios de la resistividad bajo la acción de un campo magnético, se define la magnetorresistencia, MR, como  $\text{MR}(\text{H}) = 100 \times [\text{R}(\text{H}) - \text{R}(0)]/\text{R}(0)$ . La Figura III.

16 ilustra la respuesta magnetorresistiva en función del campo magnético aplicado para las muestras con  $R = Dy, Y, Er, Lu$  e  $Yb$ . Los valores de la magnetorresistencia son negativos en todos los casos, alcanzando valores máximos de -20% a 10 K y 8 T; a temperatura ambiente la MR sigue siendo notable, en el caso del  $LaCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$  se alcanzan valores de hasta -8% a 9T. El hecho que los valores de MR sean del mismo orden que los correspondientes a las muestras sin Fe, a pesar del drástico cambio que sufren las propiedades de transporte, sugiere que la magnetorresistencia es debido a la contribución de los límites de grano o de las paredes de dominio magnético al total de la resistencia eléctrica, tanto en los miembros de la serie  $RCu_3Mn_4O_{12}$  como en las muestras con Fe, permaneciendo la MR prácticamente inalterada con la introducción de Fe en la posición B de estas perovskitas complejas.

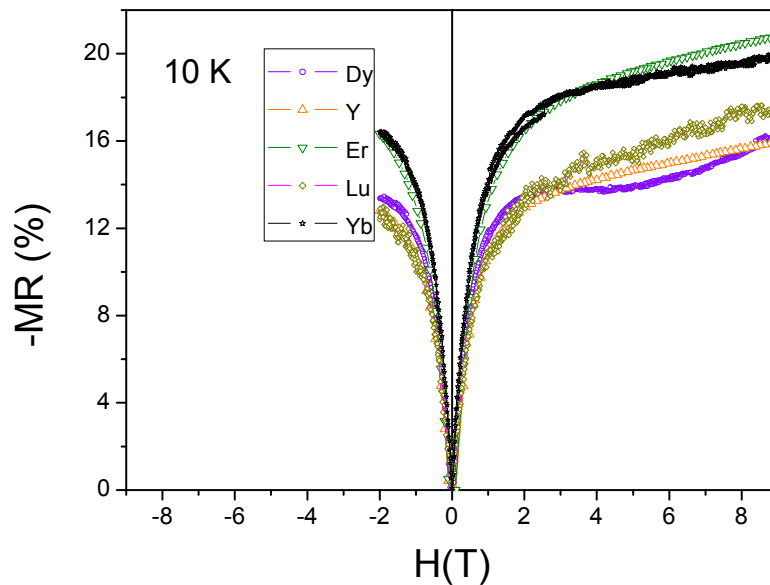


Figura III.16. MR en función del campo magnético a 10 K para las muestras de la serie  $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$  ( $R = Dy, Y, Er, Lu$  e  $Yb$ ); MR se define como  $MR(H) = 100 \times [(R(H) - R(0)) / R(0)]$ .

En la Figura III.17 se muestran las curvas de magnetorresistencia para los compuestos  $R = La, Pr$  y  $Nd$ , donde se aprecia distinto comportamiento para las diferentes isoterms. A baja temperatura, predomina la componente de bajo campo (MR extrínseca): la aplicación de campos magnéticos pequeños provoca un aumento brusco de la MR debido al ordenamiento magnético de granos o dominios magnéticos, y este efecto va disminuyendo a medida que

aumenta la temperatura hasta que, a temperaturas superiores a la temperatura de orden magnético este efecto es prácticamente inapreciable.

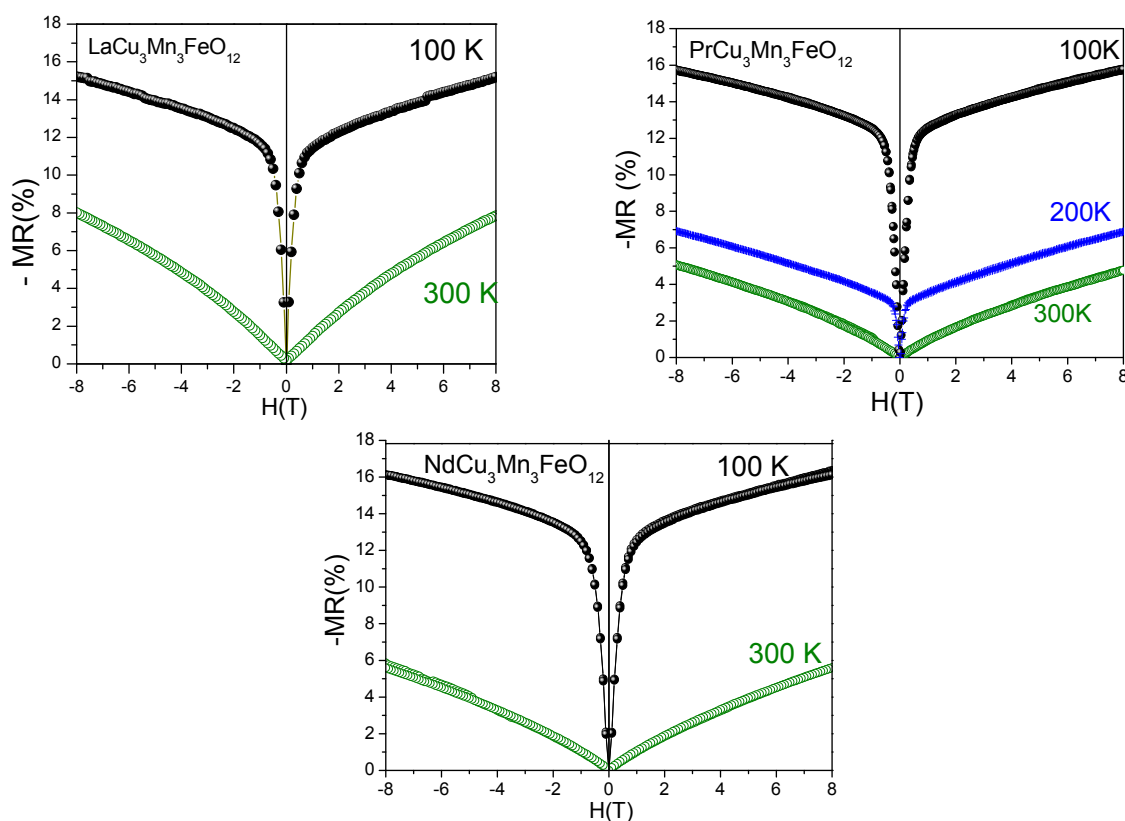


Figura III.17. MR en función del campo magnético a 100, 200 y 300 K para las muestras de la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  (R=La, Pr y Nd).

### III.2.2.5. Espectroscopía Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

En la espectroscopía Mössbauer existen tres parámetros característicos que se pueden extraer de los espectros: el desplazamiento isomérico (IS), el desdoblamiento cuadrupolar (QS) y el desplazamiento magnético hiperfino ( $H_{\text{hf}}$ ). El desplazamiento isomérico proporciona información de la densidad electrónica, y por tanto, de la valencia y del número de coordinación. En un entorno nuclear completamente regular y ausencia campos magnéticos locales y campos eléctrico uniformes, como sucede en la zona paramagnética, por encima de  $T_C$ , se espera que el espectro presente una única línea. A temperaturas inferiores a la

temperatura de orden magnético, el campo magnético local debido al orden a larga distancia de los cationes Fe, da lugar a un sextuplete. Este desdoblamiento magnético que proporciona información sobre el estado magnético del átomo a nivel local, permitiendo distinguir los diferentes tipos de entornos del  $^{57}\text{Fe}$ .

La Figura III.18 ilustra los espectros Mössbauer de las muestras  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{La, Y, Tb e Yb}$ ) (columna izquierda), correspondientes al dominio magnéticamente ordenado ( $T=12 \text{ K} \ll T_C$ ); se observa que todos los espectros presentan sextupletes con el mismo perfil. En los diagramas de reparto del campo magnético  $p(H_{\text{hf}})$  (columna derecha Figura III.18), se advierten al menos tres máximos, lo que sugiere que en  $\text{RCu}_3\text{Mn}_3\text{FeO}_{12}$ , los iones  $\text{Fe}^{3+}$  tienen un entorno magnético muy inhomogéneo. Este comportamiento podría estar atribuido a la existencia de microdominios ricos en iones  $\text{Fe}^{3+}$  (o a la formación de asociaciones Fe-Fe). La Tabla III.8 incluye los valores de los desplazamientos isoméricos de Fe, correspondientes a  $\text{Fe}^{3+}$ .

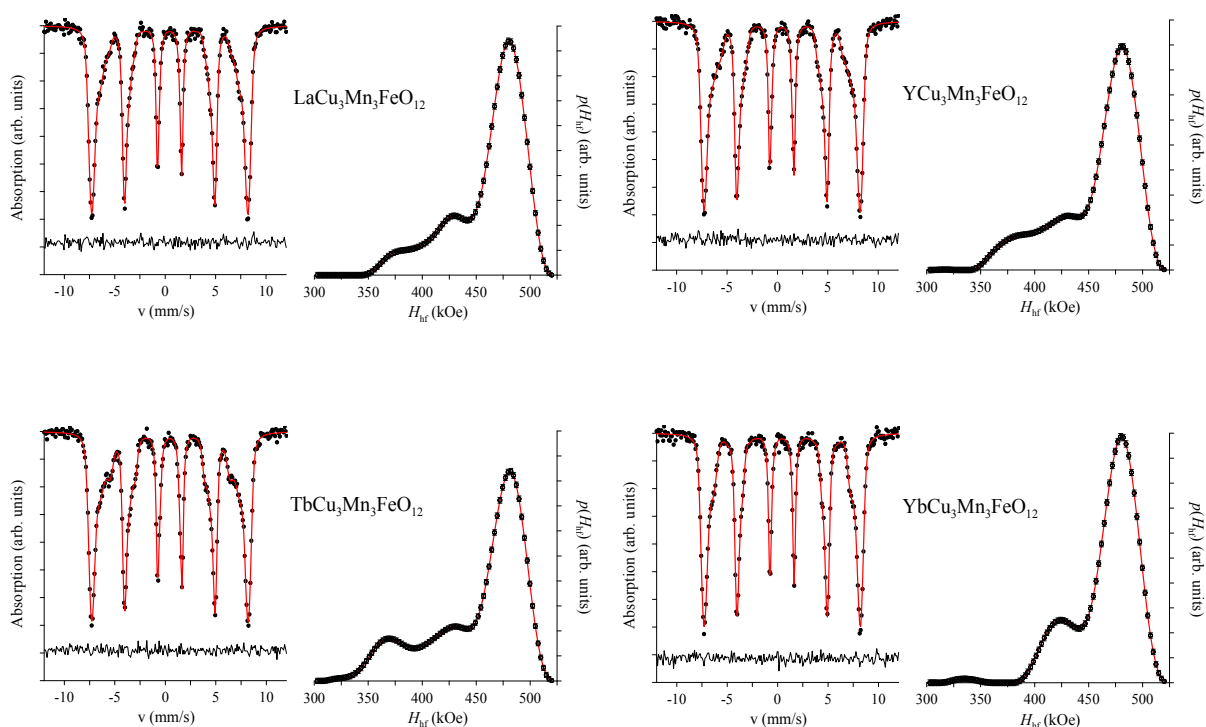
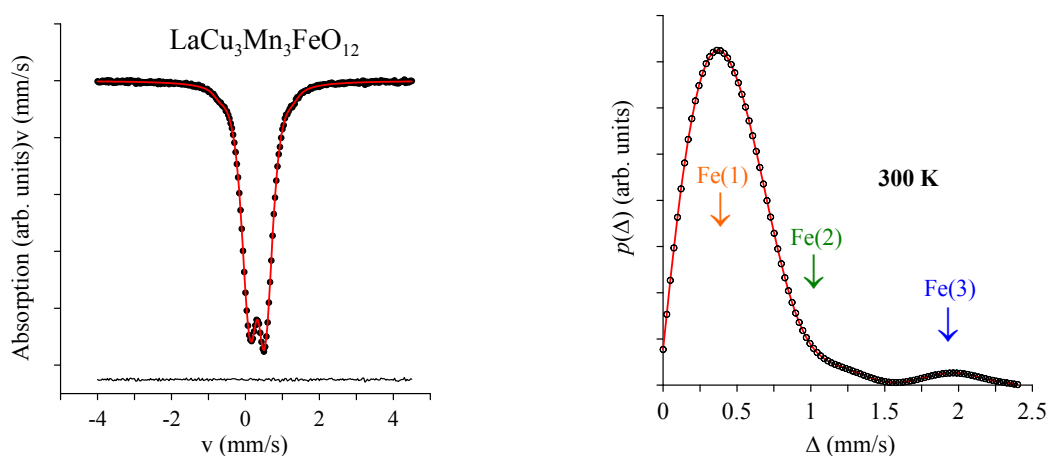


Figura III.18. Espectro Mössbauer a 12 K (izquierda) y representación de función distribución  $p(H_{\text{hf}})$  vs. campo magnético hiperfino ( $H_{\text{hf}}$ ) del núcleo  $^{57}\text{Fe}$  en los compuestos  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{La, Y, Tb e Yb}$ ).

Tabla. III.8. Parámetros de la distribución  $p(H_{\text{hf}})$  del campo magnético hiperfinos del del núcleo  $^{57}\text{Fe}$  en los compuestos  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  ( $\text{R}=\text{La}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Tb}$  e  $\text{Yb}$ ).

$R$	$\langle\delta\rangle$ , mm/s	$\langle\mathcal{Q}\rangle$ , mm/s	$\langle H_{\text{hf}}\rangle$ , kOe	$(H_{\text{hf}})^{\text{max}}$ , kOe
La	0.46(1)	0.02(1)	461.5(3)	476.6(5)
Y	0.45(1)	0.03(1)	458.5(2)	481.2(7)
Tb	0.46(1)	0.003(2)	451.3(4)	480.9(3)
Yb	0.46(1)	0.007(3)	465.7(6)	476.7(4)

En el dominio paramagnético ( $T > T_C$ ), las funciones de distribución del desdoblamiento cuadrupolar  $p(QS)$  muestran tres máximos (Figura III.19, ejemplarizada para  $\text{R}=\text{La}$ ); cada uno de entre ellos puede ser atribuido a una posición de átomos  $^{57}\text{Fe}$  en la estructura de  $\text{LaCu}_3\text{Mn}_3\text{FeO}_{12}$ . Este resultado permite suponer que los espectros en el intervalo de temperatura  $T > T_C$  incluyen tres dobletes cuadrupolares (Figura III.20) con casi los mismos valores de desplazamiento isomérico (IS) y valores diferentes de QS. Los parámetros hiperfinos de los espectros correspondientes se incluyen en la Tabla III.9. Los desplazamientos isoméricos ( $\delta$ ) de los dobletes de  $\text{Fe}(1)$ ,  $\text{Fe}(2)$  corresponden a los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica de alto spin. El espectro parcial de  $\text{Fe}(3)$ , del que existe sólo una pequeña contribución (2 %) se caracteriza por un valor importante de  $QS3$  ( $\Delta \approx 2$  mm/s), que se puede atribuir a iones  $\text{Fe}^{3+}$  que reemplazan a  $\text{Cu}^{2+}$  en las posiciones  $6c$  con una coordinación de tipo plano cuadrado.





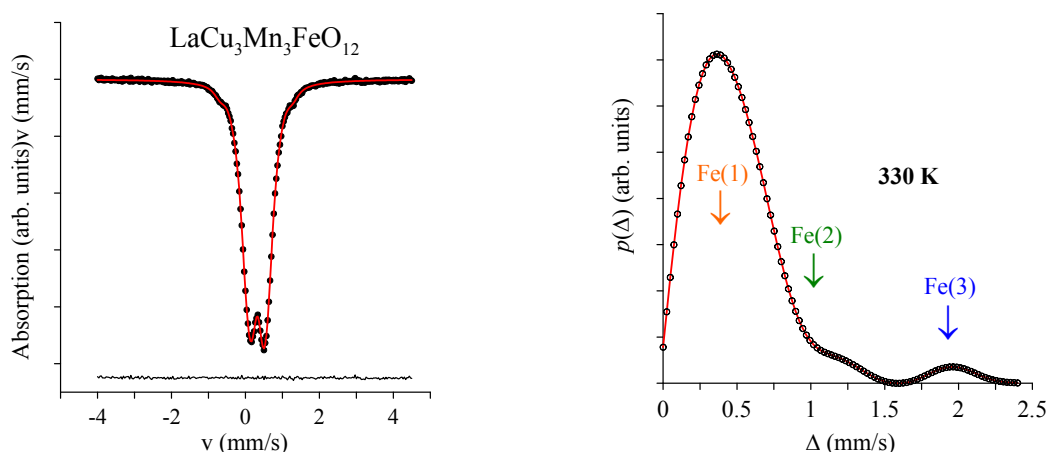


Figura III.19. Espectros Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  (izquierda) del compuesto  $\text{LaCu}_3\text{Mn}_3\text{FeO}_{12}$  a  $T > T_C$  y representación de la función distribución  $p(\Delta)$  vs. el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) (derecha).

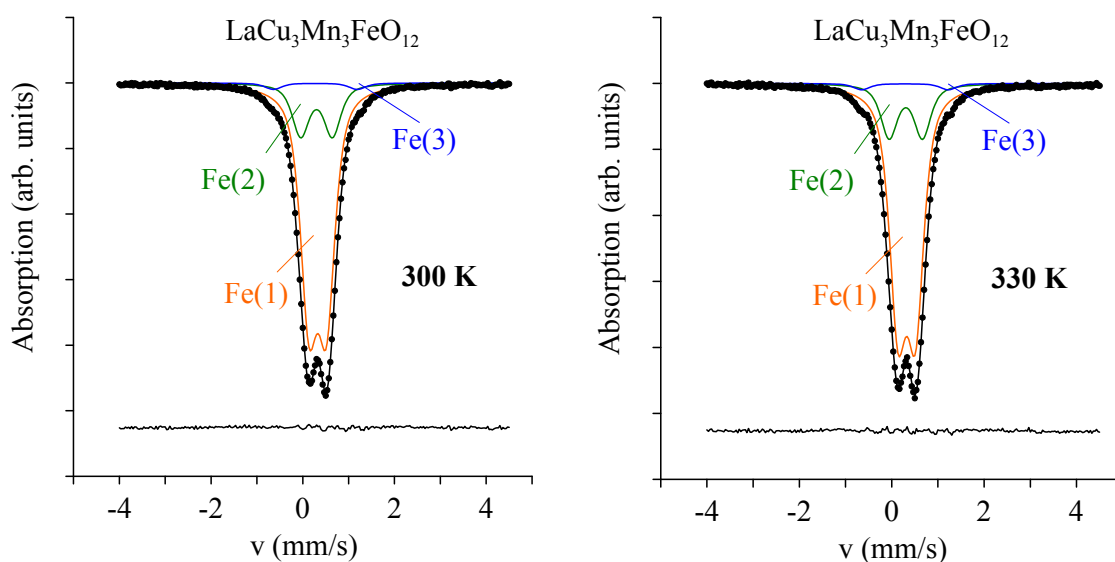


Figura III.19. Espectros Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  (izquierda) del compuesto  $\text{LaCu}_3\text{Mn}_3\text{FeO}_{12}$  a  $T > T_C$ .

Tabla III.20. Parámetros hiperfinos del subespectro Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  del compuesto  $\text{LaCu}_3\text{Mn}_3\text{FeO}_{12}$ .

$T$ , K	Subspectrum	$\delta$ , mm/s	$\Delta$ , mm/s	$2\Gamma$ , mm/s*	$I$ , %
300	Fe(1)	0.33(1)	0.39(1)	0.42(1)	79.3(1)
	Fe(2)	0.30 (1)	0.69(2)	0.42(1)	17.8(2)
	Fe(3)	0.27(2)	1.83(3)	0.42(1)	2.9(3)
330	Fe(1)	0.32(1)	0.38(1)	0.43(1)	79.1(1)
	Fe(2)	0.30(1)	0.71(2)	0.43(1)	18.7(2)
	Fe(3)	0.28(2)	1.86(3)	0.43(1)	2.2(3)

\*el valor de la anchura de las líneas se ( $2\Gamma$ ) se tomaron iguales

### III.2.2.6. Evolución de los parámetros estructurales y magnéticos

En este apartado se va a realizar un estudio de la evolución de los parámetros estructurales y magnéticos a lo largo de la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  con el objetivo de obtener información sobre la relación estructura- propiedades. La variación del parámetro de red en función del radio iónico de la tierra rara se muestra en la Figura III.21. Se observa que el tamaño de la celda unidad disminuye a lo largo de la serie, conforme el radio iónico de la tierra rara  $\text{R}^{3+}$  es menor. Esta evolución del parámetro de red a lo largo de la serie es consecuencia de la conocida contracción lantánida. Al comparar el tamaño de la celdilla unidad de los compuestos de la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  con el compuesto  $\text{CaCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ <sup>16</sup>, se observa un incremento del parámetro de red. A pesar de que el radio iónico del  $\text{Ca}^{2+}$  es mayor que el de cualquier ión R (excepto  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Pr}^{3+}$ ), la sustitución de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{R}^{3+}$  implica una inyección electrónica debido a la reducción de un átomo de  $\text{Mn}^{4+}$  ( $0.53\text{\AA}$ ) a  $\text{Mn}^{3+}$  ( $0.645\text{\AA}$ ) por fórmula unidad, dando lugar a una expansión de la red de octaedros y por tanto a un aumento del parámetro de red. El compuesto  $\text{CeCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  no sigue la tendencia observada en el resto de los compuestos debido a que el catión Ce adopta una valencia intermedia  $+3/+4$ . La sustitución de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Ce}^{3+/4+}$  supone una inyección electrónica mayor y por tanto, una mayor expansión de la red. Un comportamiento similar se ha observado previamente en el compuesto sin Fe,  $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .<sup>20</sup>

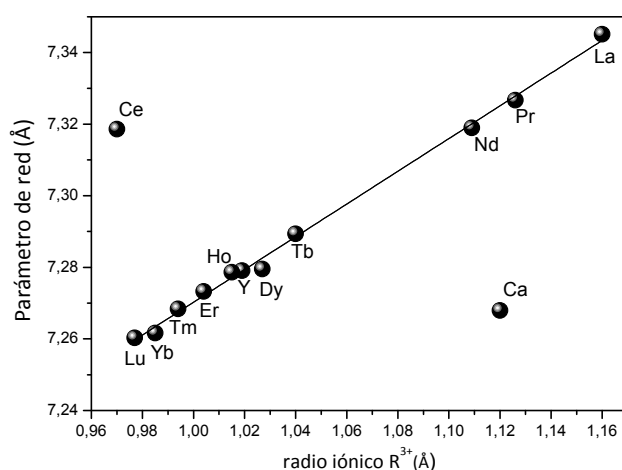


Figura III.21 Evolución del parámetro de red con el radio iónico del catión R.

La evolución de las distancias R-O, Cu-O y Mn-O en función del radio de la tierra rara se ilustra a continuación. Las distancias de enlace R-O muestran una correlación lineal con el radio iónico de los cationes  $R^{3+}$  (Figura III.22); se observa la misma evolución que en el caso de los parámetros de red, si bien la expansión de la celdilla unidad es consecuencia del aumento del radio iónico de las tierras raras. En esta gráfica el Ce se ha incluido como  $Ce^{4+}$ . Las distancias Ce-O corroboran la existencia de valencia mixta  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . Interpolando en la curva del ajuste lineal, se estima un porcentaje de  $Ce^{3+}$  del 20% y de  $Ce^{4+}$  del 80%.

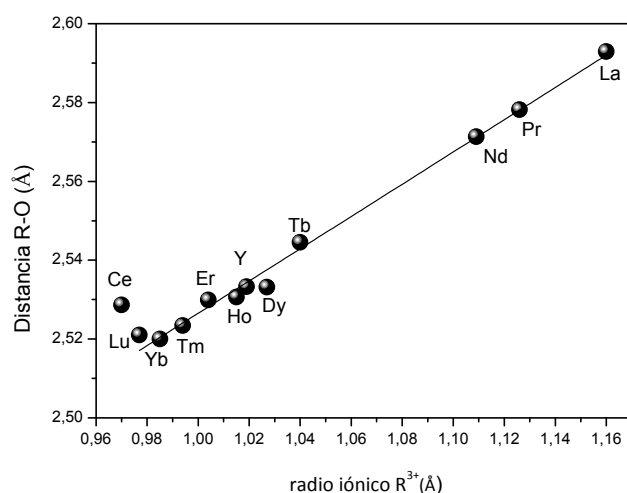


Figura III.22 Evolución de la distancia R-O con el radio iónico del catión R.

En cuanto a las distancias Cu-O, en la Figura III.23 se representan las distancias de enlace correspondientes a las cuatro distancias más cortas en función del radio iónico de R. Como se ha comentado anteriormente, el entorno del  $Cu^{2+}$  está fuertemente distorsionado, lo que da lugar a un entorno de coordinación efectivo de cuatro, con geometría plano cuadrada. La variación de las distancias de enlace Cu-O es prácticamente insignificante a lo largo de la serie.

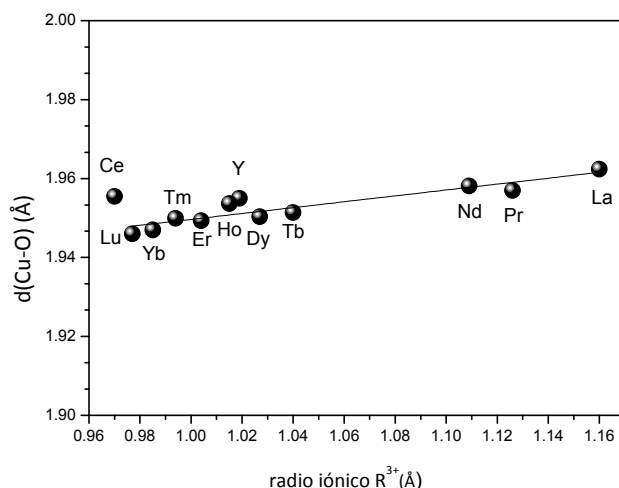


Figura III. 23. Evolución de la distancia Cu-O con el radio iónico del catión R.

Los átomos de (Mn/Fe), situados en el centro de un octaedro ligeramente distorsionado axialmente, presentan distancias de enlace Mn/Fe-O crecientes a lo largo de la serie, lo que indica que el tamaño de los cationes  $R^{3+}$  influye directamente en el tamaño de los octaedros (Figura III.24a). Para el compuesto  $R = \text{Ce}$ , la distancia Mn-O es significativamente más grande que para el resto de los compuestos de la serie, debido a la mayor proporción de cationes  $\text{Mn}^{3+}$  presentes en la posición B de la perovskita (Tabla III.2).

La variación del ángulo de inclinación (Mn-O-Mn) de los octaedros  $\text{MnO}_6$  (Figura III. 24b) es inapreciable a medida que se avanza en la serie de los lantánidos. Este hecho se atribuye a la presencia de fuertes enlaces covalentes Cu-O en las unidades plano cuadradas  $\text{CuO}_4$ , que bloquean los ángulos Mn-O-Mn de todos los compuestos de la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ . El tamaño del catión R no influye significativamente en el valor de dicho ángulo, pues la inclinación de los octaedros queda determinada por los átomos de Cu, situados en tres de cada cuatro posiciones A de la perovskita. Este resultado difiere respecto a lo descrito anteriormente en otras familias de compuestos con estructura tipo perovskita con 100% de iones R en posición A, tales como  $\text{RNiO}_3$ ,  $\text{RFeO}_3$  o  $\text{RMnO}_3$ ,<sup>21,22,23</sup> donde el ángulo B-O-B es el responsable de acomodar el efecto estructural producido por la disminución de tamaño del catión R a lo largo de la serie.

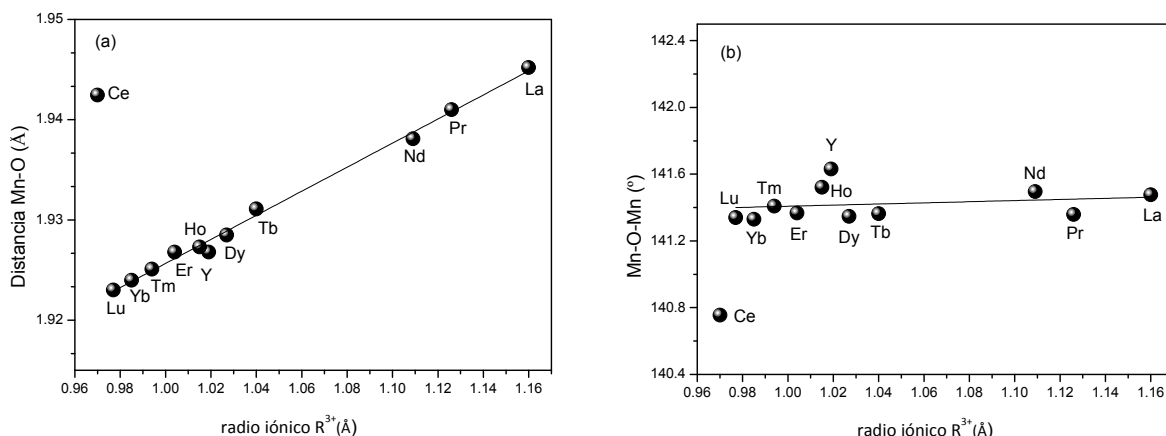


Figura III.24. Variación de (a) la distancia Mn-O y (b) ángulo Mn-O-Mn a lo largo de la serie en función del radio iónico del catión R.

La falta de evolución observada en los valores de los ángulos Mn-O-Mn a lo largo de la serie, debido al anclaje estructural producido por las unidades  $CuO_4$ , da lugar a la compresión de los enlaces Mn-O, que acomodan la estructura ante el efecto producido por una disminución del radio iónico de los cationes R. La reducción de las distancias Mn-O desde el compuesto de  $R = La$  (1.9490(6) Å) hasta  $R = Lu$  (1.923(1) Å) mejora el solapamiento entre los orbitales de los átomos de Mn y de O, aumentando las interacciones de superintercambio y por tanto la temperatura de orden magnético. Este comportamiento es sorprendente, en el sentido que es contrario a lo que sucede en otras series de perovskitas como  $RMO_3$  ( $M = Ni, Fe, Mn$ ), donde la temperatura de orden magnético disminuye a medida que lo hace el factor de tolerancia. En estas perovskitas simples, la disminución del radio iónico  $R^{3+}$  es ajustado por la estructura mediante una disminución del ángulo B-O-B, y no mediante la compresión de los enlaces B-O; esto supone un empeoramiento de las interacciones B-O-B en esos compuestos, dando lugar a un descenso de la  $T_C$ . La Figura III.25a muestra el incremento de la temperatura de Curie en nuestra serie, en función del radio iónico del catión R. En la Figura III.25b se puede ver cómo la disminución de la distancia de enlace Mn-O favorece el aumento de la  $T_C$ , confirmando el hecho de que las interacciones magnéticas están controladas por el tamaño de los octaedros.

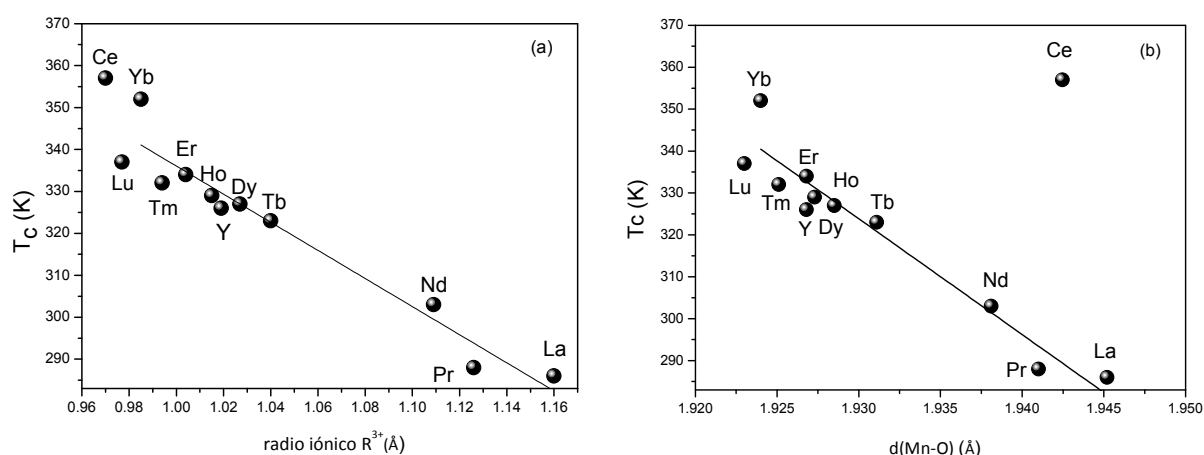


Figura III.25. Evolución de la temperatura de Curie en función (a) del radio iónico de  $R^{3+}$  y (b) de la distancia Mn-O.

El caso del  $\text{CeCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  se ha considerado de manera independiente; la inyección extra de electrones que tiene lugar en este compuesto, inducida por la valencia +4/+3 del Ce, implica una mayor cantidad de cationes  $\text{Mn}^{3+}$ , y por tanto se favorece el mecanismo de doble intercambio y de las interacciones magnéticas. Se obtiene el valor de  $T_C$  más alto de la serie, a pesar de que las distancias Mn-O son comparables con las obtenidas para  $R = \text{La}$  (Figura III.25b).

### III.2.3. Resultados de las muestras de la serie $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$ ( $x = 0.0, 1.0, 2.0$ )

#### III.2.3.1. Estructura cristalina

A pesar del entorno de coordinación irregular que habitualmente acompaña al  $\text{Bi}^{3+}$  debido a su par de electrones no enlazado, fuimos capaces de estabilizar las tres perovskitas complejas del título, en que  $\text{Bi}^{3+}$  sustituye a  $R^{3+}$ , trabajando en condiciones moderadas de presión de 3.5 GPa. Los diagramas de rayos x obtenidos a temperatura ambiente son característicos de la estructura tipo perovskita, con reflexiones de superestructura debido al orden de los cationes Bi y Cu en la posición A. La Figura III.26 ilustra los diagramas de rayos

x y permite observar la pureza y alta cristalinidad de las muestras, obtenidas en forma de polvo negro policristalino.

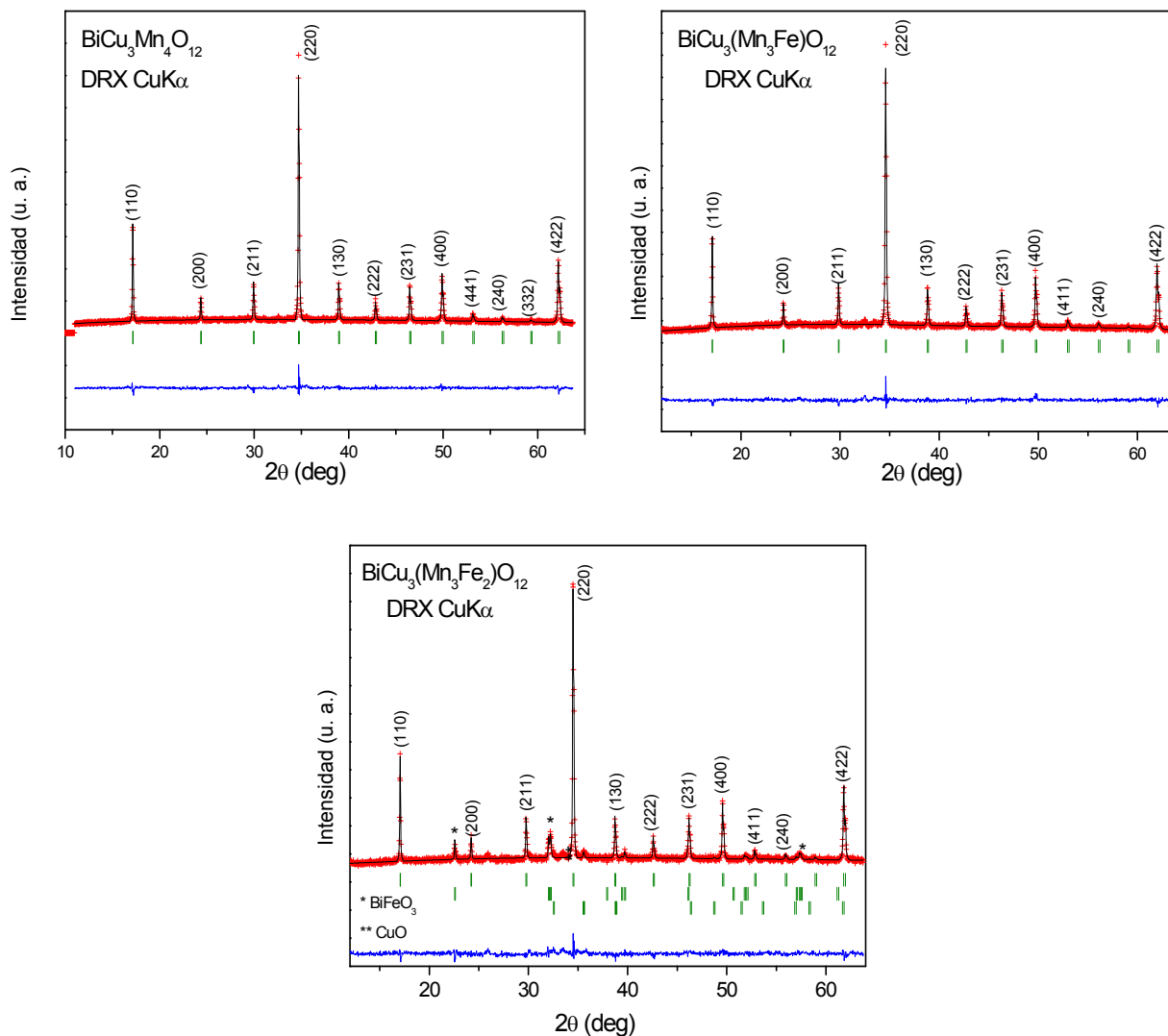
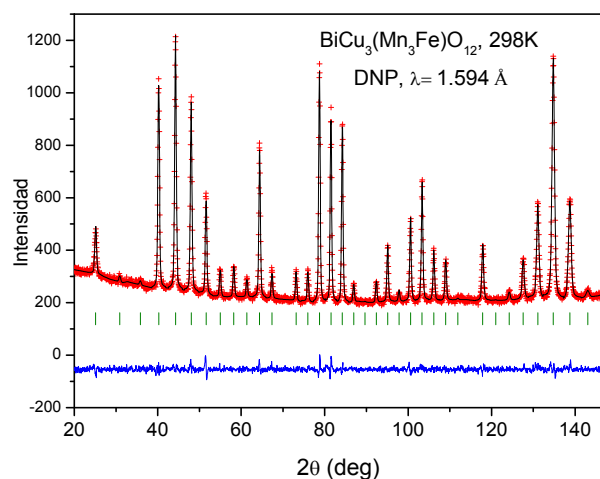
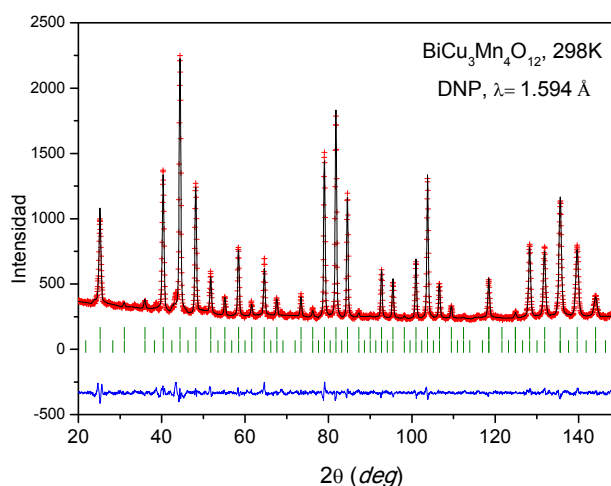


Figura III.26. Diagrama de DRX para la serie  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0.0, 1.0, 2.0$ ).

Un análisis estructural más exhaustivo se llevó a cabo a partir de los datos de DNP recogidos en el instrumento D2B (ILL-Grenoble) a temperatura ambiente y a 4 K. En el refinamiento Rietveld de los datos se siguieron los mismos pasos que en el apartado III.2.2.1. En el compuesto  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_2\text{Fe}_2)\text{O}_{12}$ , las fases correspondientes a las impurezas: 0.5%  $\text{CuO}$ , 4%  $\text{BiFeO}_3$  y 1.5%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se incluyeron en los refinamientos como fases secundarias (grupos espaciales  $Fm-3m$ ,  $R-3c$  y  $Fd-3m$  respectivamente). La Figura III.27 muestra los diagramas refinados a temperatura ambiente. Tenido en cuenta las ocupaciones de los cationes  $(\text{Cu}/\text{Mn})_{6b}$  y  $(\text{Mn}/\text{Fe})_{8c}$ , las fórmulas cristalográficas obtenidas fueron:  $\text{Bi}(\text{Cu}_{2.73(1)}\text{Mn}_{0.27(1)})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}(\text{Cu}_{2.71(4)}\text{Mn}_{0.29(4)})(\text{Mn}_{2.95(3)}\text{Fe}_{1.05(3)})\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}(\text{Cu}_{2.72(2)}\text{Mn}_{0.28(2)})(\text{Mn}_{2.4(1)}\text{Fe}_{1.6(1)})\text{O}_{12}$ . Considerando que las valencias son +3 para el Bi, +2 para los cationes Cu y +3 para el  $(\text{Mn})_{6b}$  y el  $(\text{Fe})_{8c}$ , la valencia resultante para el Mn en las posiciones  $8c$  es +3.68 y +3.92 para  $x=0$  y  $x=1$ , respectivamente, que corresponde al 68%  $\text{Mn}^{4+}$ -32%  $\text{Mn}^{3+}$  ( $x=0$ ) y 92%  $\text{Mn}^{4+}$ -8%  $\text{Mn}^{3+}$  ( $x=1$ ). En el caso de  $x=2$ , la valencia media en el sitio B es +3.68, que implica, además del 100%  $\text{Mn}^{4+}$  y 80%  $\text{Fe}^{3+}$ , la existencia de 20% de  $\text{Fe}^{4+}$  en la posición B.





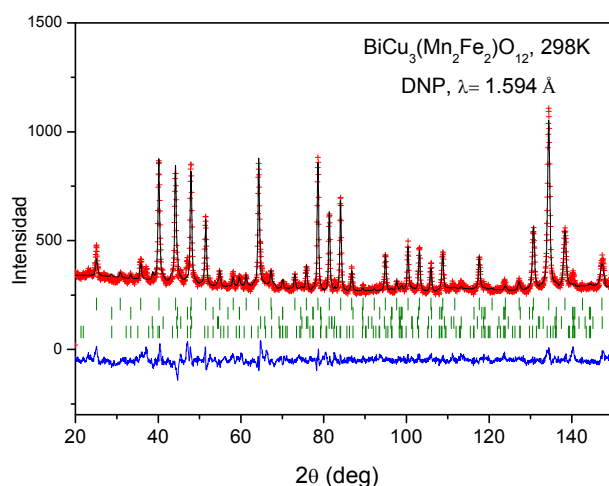


Figura III.27. Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 1.0, 2.0$ ) a partir de los datos de DNP obtenidos en el difractómetro D2B (ILL) a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg (líneas verdes). Las filas de líneas verdes adicionales a la estructura cristalográfica de la fase principal corresponden a las reflexiones de Bragg de la estructura magnética ( $x = 0$ ) y a las fases la  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  respectivamente ( $x = 2$ ).

Los parámetros obtenidos del refinamiento a temperatura ambiente y a 4 K se muestran en la Tabla III.10, y las principales distancias y ángulos de enlace en la Tabla III.11. Es destacable que el valor del parámetro de red del compuesto padre de la serie,  $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , preparado a 3.5 GPa, sea considerablemente menor que el reportado en la bibliografía ( $7.30384(7) \text{ \AA}$  vs  $7.32352(8) \text{ \AA}$ <sup>24</sup>); esto se relaciona directamente con el menor contenido de  $\text{Mn}^{3+}$  en la subred del Cu (10% aproximadamente) que presenta nuestro compuesto en comparación con el 20% de la muestra preparada por *Saito et al.* Como consecuencia, la valencia del Mn situado en la subred de octaedros es mayor, y el volumen de la celdilla disminuye (al ser el  $\text{Mn}^{4+}$  de menor tamaño que el  $\text{Mn}^{3+}$ ). De hecho, en la Tabla III.11 se observa: i) un acortamiento de las distancias de enlaces  $\langle \text{Bi-O} \rangle$  ( $2.5774(9) \text{ \AA}$  vs  $2.593(2) \text{ \AA}$ <sup>24</sup>), coincidiendo con la disminución del parámetro de red, y ii) una distancia de enlace  $(\text{Mn-O})_{8c}$  más corta ( $1.935(1) \text{ \AA}$  vs  $1.9415(4) \text{ \AA}$ <sup>24</sup>) debido al mayor estado de oxidación del Mn. Estas diferencias están relacionadas, probablemente, con el proceso sintético, donde el uso de precursores da lugar a muestras más homogéneas y puras incluso a menores presiones.

Para la muestra  $x = 0$ , es interesante estudiar los estados de oxidación de los cationes Bi, Cu y Mn en sus correspondientes esferas de coordinación, calculadas a partir de la suma de valencia de enlace, utilizando para ello el modelo de Brown.<sup>25</sup> El valor de la valencia obtenida para el Bi es de  $+3.249(2)$ , lo que indica cierta compresión de los enlaces Bi-O; para el Cu

resulta un valor de +1.926(3) y para el Mn en posición octaédrica +3.669(4). Los resultados concuerdan con los factores de ocupación refinados. Para las muestras con  $x > 0$ , estos cálculos son posibles dada la ocupación mixta de las posiciones octaédricas por Mn y Fe.

Tabla III.10. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad para los compuestos de la serie  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 1.0, 2.0$ ) obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 y 4 K.

BiCu <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>			BiCu <sub>3</sub> (Mn <sub>3</sub> Fe)O <sub>12</sub>		BiCu <sub>3</sub> (Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> )O <sub>12</sub>		
	298 K	4 K	298 K	4 K	298 K	4 K	
Bi <sub>2a</sub>	a (Å)	7.30384(7)	7.29175(8)	7.32573(6)	7.31427(7)	7.34665(9)	7.3356(1)
	V (Å <sup>3</sup> )	389.631(7)	387.400(8)	393.145(6)	393.145(6)	396.522(9)	394.74(1)
	B (Å <sup>2</sup> )	0.490(6)	0.340(6)	0.95(1)	0.68(1)	1.19(1)	1.26(1)
	(Cu/Mn) <sub>6b</sub>						
	Occ. (Cu/Mn) <sub>6b</sub>	0.910(4)/0.090(4)	-	0.90(1)/0.10(1)	-	0.906(8)/0.094(8)	-
	B (Å <sup>2</sup> )	0.261(4)	0.77(4)	0.41(2)	0.178(3)	0.79(4)	0.49(3)
	magn. mom.(μ <sub>B</sub> )	0.7(3)	0.33(7)	-	-0.16(4)	-	-0.6(1)
	(Mn/Fe) <sub>8c</sub>						
	Occ (Mn/Fe) <sub>8c</sub>	-	-	0.738(8)/0.262(8)	-	0.59(4)/0.41(4)	-
	B (Å <sup>2</sup> )	0.677(4)	0.587(5)	0.2	0.2	0.92(3)	0.48(2)
O <sub>24g</sub>							
	y	0.3033(1)	0.3036(2)	0.3035(1)	0.3043(1)	0.3039(3)	0.3054(3)
	z	0.1804(1)	0.1801(2)	0.1807(1)	0.1799(1)	0.1790(3)	0.1790(3)
	B (Å <sup>2</sup> )	0.449(3)	0.363(3)	0.44(1)	0.393(5)	0.46(2)	0.39(2)
Factores de fiabilidad							
	χ <sup>2</sup>	2.89	4.61	1.44	2.15	1.21	2.27
	R <sub>p</sub> (%)	2.61	3.22	2.10	2.69	2.53	2.73
	R <sub>wp</sub> (%)	3.45	4.36	2.72	3.52	3.20	3.66
	R <sub>exp</sub> (%)	2.03	2.03	2.26	2.40	2.91	2.43
	R <sub>i</sub> (%)	2.41	3.88	1.85	2.23	1.99	3.56
	R <sub>mad</sub> (%)	14.7	6.46	-	3.38	-	3.60

Las distancias (Mn-Fe)<sub>8c</sub> son significativamente más largas en los compuestos dopados con Fe (1.9405(9)<sub>298K</sub> Å, 1.9402(4)<sub>4K</sub> Å para  $x=1$  y 1.950(2)<sub>298K</sub>, 1.949(2)<sub>4K</sub> Å para  $x=2$ ) que las obtenidas para el  $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (1.935(1) Å a 298 K y 1.933(1) Å a 4K). Este hecho es consistente con la introducción de  $\text{Fe}^{3+}$  en la subred de  $\text{Mn}^{4+}$ . En las posiciones A de la perovskita, el Bi se encuentra coordinado a 12 oxígenos, con distancias Bi-O iguales (2.57 Å) comparables a las distancias estimadas a partir de la suma de los radios iónicos del <sup>VIII</sup>Bi<sup>3+</sup> (1.17 Å) y del <sup>VI</sup>O<sup>2-</sup> (1.40 Å).<sup>26</sup> Los átomos de Cu se encuentran en un entorno plano cuadrado formando unidades CuO<sub>4</sub>, que como se puede observar en la Tabla III.11, mantienen un tamaño prácticamente constante al incrementar la cantidad de Fe. El ángulo de inclinación de los octaedros (Mn-Fe)O<sub>6</sub> se mantiene invariante a lo largo de la serie.

Tabla III.11. Principales distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) para de los compuestos  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x=0,1,0,2,0$ ) obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 y 4 K.

	$\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$		$\text{BiCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$		$\text{BiCu}_3(\text{Mn}_2\text{Fe}_2)\text{O}_{12}$	
	298K	4K	298K	4K	298K	4K
<b><math>\text{BiO}_{12}</math> poliedro</b>						
Bi-O (x12)	2.5774(9)	2.5743(7)	2.5877(8)	2.5860(9)	2.590(2)	2.596(2)
<b><math>(\text{Cu/Mn})\text{O}_{12}</math> poliedro</b>						
Cu-O (x4)	1.949(1)	1.943(1)	1.955(1)	1.944(1)	1.951(2)	1.938(2)
Cu-O (x4)	2.7411(6)	2.7371(7)	2.7464(5)	2.7439(6)	2.764(2)	2.754(1)
Cu-O (x4)	3.2181(8)	3.216(1)	3.2271(7)	3.2305(8)	3.247(2)	3.252(2)
O-(Cu/Mn)-O	85.04(8)	85.05(9)	85.21(7)	85.20(8)	84.7(2)	85.2(1)
O-(Cu/Mn)-O	94.96(8)	94.9(1)	94.79(7)	94.80(8)	95.2(2)	94.8(2)
<b><math>(\text{Mn/Fe})\text{O}_6</math> octaedro</b>						
(Mn/Fe)-O (x6)	1.935(1)	1.933(1)	1.9405(9)	1.9402(4)	1.950(2)	1.949(2)
(Mn/Fe)-O-(Mn/Fe)	141.35(2)	141.16(2)	141.40(1)	140.94(1)	140.78(3)	140.29(3)
$\phi$	19.33	19.42	19.30	19.53	19.61	19.85
Cu-O-(Mn/Fe)	109.02(3)	109.12(4)	109.01(3)	109.24(3)	109.27(7)	109.57(7)
O-(Mn/Fe)-O	89.70(5)	89.74(6)	89.81(4)	89.90(5)	89.6(1)	89.9(1)
O-(Mn/Fe)-O	90.30(6)	90.26(8)	90.19(6)	90.10(6)	90.4(1)	90.0(1)

### III.2.3.2. Propiedades magnéticas

En la Figura III.28a se muestran las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, exhibiendo en todos los casos una saturación característica de orden ferri-ferromagnético espontáneo. Esta magnetización espontánea corresponde, a temperaturas inferiores a  $T_C$ , al alineamiento antiparalelo de los spines de las subredes de  $\text{Cu}_{6b}$  y de  $\text{Mn}_{8c}$ , en combinación con el alineamiento paralelo de los momentos magnéticos dentro de cada subred. La temperatura de orden magnético, definida como el punto de inflexión de la curva, disminuye a medida que aumenta el contenido de Fe (Tabla III. 12). Los valores de  $T_C$  son 360, 293 y 255 K para los compuestos  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x=0.0, 1.0, 2.0$ ) respectivamente. Para el compuesto sin Fe, con  $x=0$ , la temperatura de Curie es significativamente mayor que la reportada por Saito *et al.* ( $T_C=350\text{ K}$ )<sup>24</sup>, probablemente debido al menor contenido de  $\text{Mn}^{3+}$  en la subred  $6c$  observado en nuestra muestra. Para el compuesto con  $x=2$ , la susceptibilidad observada a temperaturas superiores a  $T_C$  se asocia con la presencia de una impureza magnética,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita), detectada también por DNP.

En la Figura III.28b se ilustra la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura para las muestras  $x=0.0$  y  $x=1.0$ . Por encima de la temperatura de orden magnético la

susceptibilidad obedece la ley de Curie-Weiss, definida por la expresión  $\chi^{-1} = C / (T + \theta_w)$ , donde  $C$  es la constante de Curie y  $\theta_w$  la temperatura de Weiss. Los parámetros obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla III.12, donde se observa que la temperatura de Weiss es próxima a la temperatura de Curie, y sus valores positivos ponen de manifiesto que las interacciones magnéticas predominantes son de naturaleza ferromagnética. Además, el hecho de que el valor de  $\theta_w$  disminuya al dopar con Fe, sugiere que estos cationes, situados en los sitios  $8c$ , debilitan las interacciones FM dentro de la subred B. El estudio de la zona paramagnética no se ha llevado a cabo en el caso de la muestra con  $x = 2.0$  debido a la presencia de la impureza magnética mencionada anteriormente,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

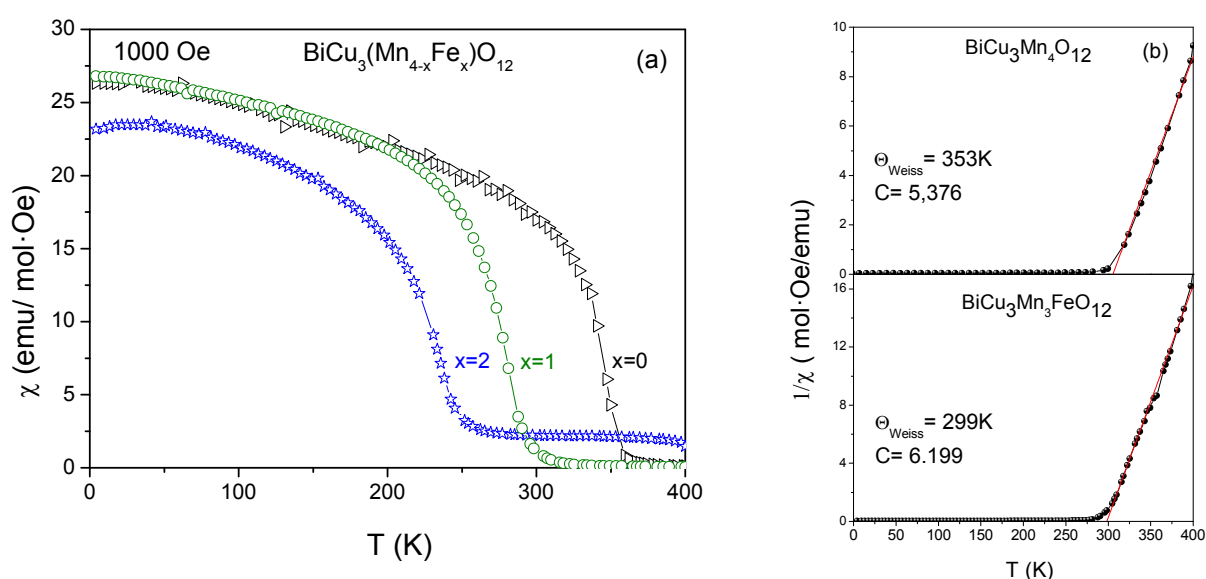


Figura III.28. (a) Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos de la serie  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0.0, 1.0, 2.0$ ), medidos a 0.1 T. (b) Inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Se muestra el ajuste a la ley de Curie-Weiss de la parte paramagnética.

Tabla III.12. Parámetros magnéticos para  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 1.0, 2.0$ ) obtenidos de las medidas de las propiedades magnéticas y por difracción de neutrones.

Compuesto	$M_{S(298K)}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$M_{S\text{calc}}(298K \text{ NPD})$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$M_{S(4K)}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$M_{S\text{calc}}(4K \text{ NPD})$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$T_C$ (K)	$\theta_{\text{Weiss}}$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$\mu_{\text{calc}}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )
$\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	4.08	4.21	8.45	8.46	360	353	6.58	9.27
$\text{BiCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$	2.36	-	9.18	8.16	293	299	7.07	9.89
$\text{BiCu}_3(\text{Mn}_2\text{Fe}_2)\text{O}_{12}$	1.07	-	5.94	4.98	255	-	-	10.32

El momento magnético efectivo calculado,  $\mu_{\text{eff}}$ , determinado a partir de la constante de Curie como  $2.83\sqrt{C}$ , aumenta con el contenido de Fe dado que el catión  $\text{Fe}^{3+}$  presenta un momento paramagnético superior al del  $\text{Mn}^{4+}$ . El momento magnético efectivo teórico ha sido calculado a partir de la fórmula estequiométrica descrita anteriormente, tomando como momentos magnéticos en el estado fundamental los siguientes valores:  $\text{Cu}^{2+}$  ( $1.73 \mu_B$ ),  $\text{Mn}^{3+}$  (alto espín  $4.90 \mu_B$ ),  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3.87 \mu_B$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $5.91 \mu_B$ ). Los valores experimentales y teóricos se muestran en la Tabla III.12; en todos los casos el momento experimental es superior al calculado, sugiriendo que en el rango de temperatura medido todavía existen interacciones magnéticas importantes, probablemente de corto alcance.

Las isotermas a 4 y 300 K se muestran para todas las muestras de la serie en la Figura III.29a y III.29b. A 300 K, el compuesto con  $x=0$  exhibe un fuerte incremento de la magnetización al aplicar un campo magnético pequeño, lo que corresponde al comportamiento de un material ferri-ferromagnético ( $T_C=360$  K); no se observa histéresis. Para el compuesto con  $x=1$ , a temperatura ambiente, la magnetización aumenta progresivamente con el campo sugiriendo la presencia de interacciones antiferromagnéticas dentro de la subred B. Para  $x=2$ , el escalón observado en la isoterma a 300 K es debido a la impureza magnética. A 4 K, todas las muestras presentan curvas típicas de un comportamiento ferromagnético. Para la muestra  $x=0$ , la magnetización de saturación  $M_S=8.45 \mu_B$  (Tabla III.12) es inferior a la muestra de  $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  sintetizada a 6 GPa<sup>24</sup>, lo que concuerda con el mayor contenido de  $\text{Mn}^{4+}$  predicho anteriormente en nuestro compuesto. La evolución de las dos muestras dopadas con  $\text{Fe}^{3+}$  sugiere un compromiso entre dos efectos opuestos: el incremento de  $\text{Fe}^{3+}$ , con un mayor momento magnético asociado ( $S=5/2$ ), acompañado de un incremento de la concentración de  $\text{Mn}^{4+}$  con  $S=3/2$  vs  $\text{Mn}^{3+}$  ( $S=2$ ). La situación real es más compleja ya que además hay que considerar el acoplamiento antiparalelo o el efecto de canteado entre los momentos del  $\text{Fe}^{3+}$  y del  $\text{Mn}^{4+}$  en la subred de octaedros.

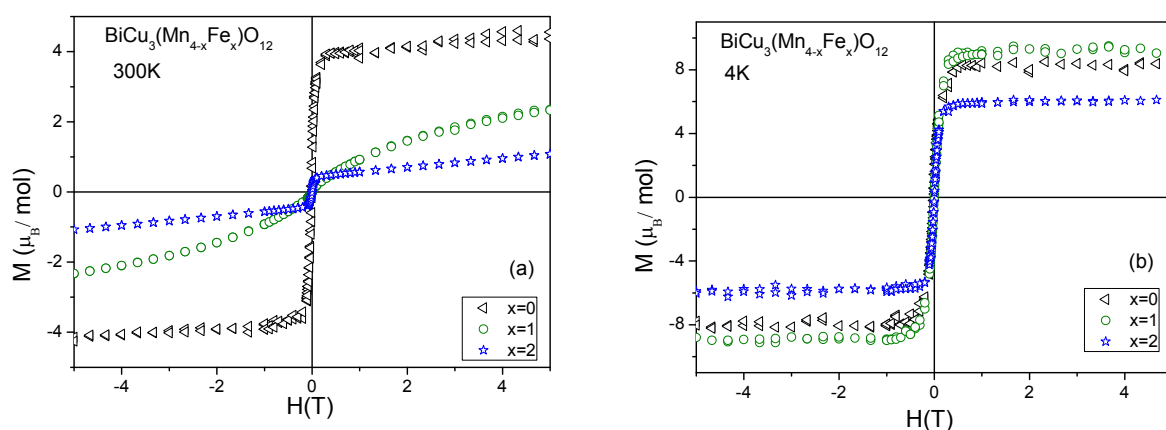


Figura III.29. Magnetización en función del campo magnético aplicado para los compuestos de la serie  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x=0.0, 1.0, 2.0$ ) (a) a 300 K y (b) a 4 K.

### III.2.3.3. Estructura magnética

La estructura magnética ha sido determinada a partir de los diagramas de DNP, recogidos a 4 K en el instrumento D2B. La Figura III.30 muestra, a bajos ángulos, la contribución magnética de algunas reflexiones de Bragg, característica de orden ferro-ferrimagnético, donde la celdilla unidad cristalográfica coincide con la celdilla magnética; por tanto, la estructura magnética queda definida por el vector de propagación  $k=0$ . La estructura magnética se puede describir como una estructura ferrimagnética, pues el magnetismo se origina como consecuencia de las interacciones ferromagnéticas  $\text{Mn}_{(\text{B})}\uparrow\text{-Mn}_{(\text{B})}\uparrow$  y las antiferromagnéticas  $\text{Cu}_{(\text{A})}\downarrow\text{-Mn}_{(\text{B})}\uparrow$ . Los parámetros magnéticos refinados a 4 K para los sitios A y B se muestran en la Tabla III.10. A 4 K, el momento magnético total ( $M_{\text{Scal(DNP, 4 K)}}$ , Tabla III.12), calculado como la diferencia entre los momentos de los sitios  $6b$  y  $8c$ , presenta un valor próximo a la magnetización de saturación ( $M_s$ ) obtenida de las medidas de magnetización frente a campo, y decrece a medida que aumenta la cantidad de Fe. Esta variación se puede explicar considerando el acoplamiento antiparalelo entre los espines de Fe y Mn dentro de la subred B.

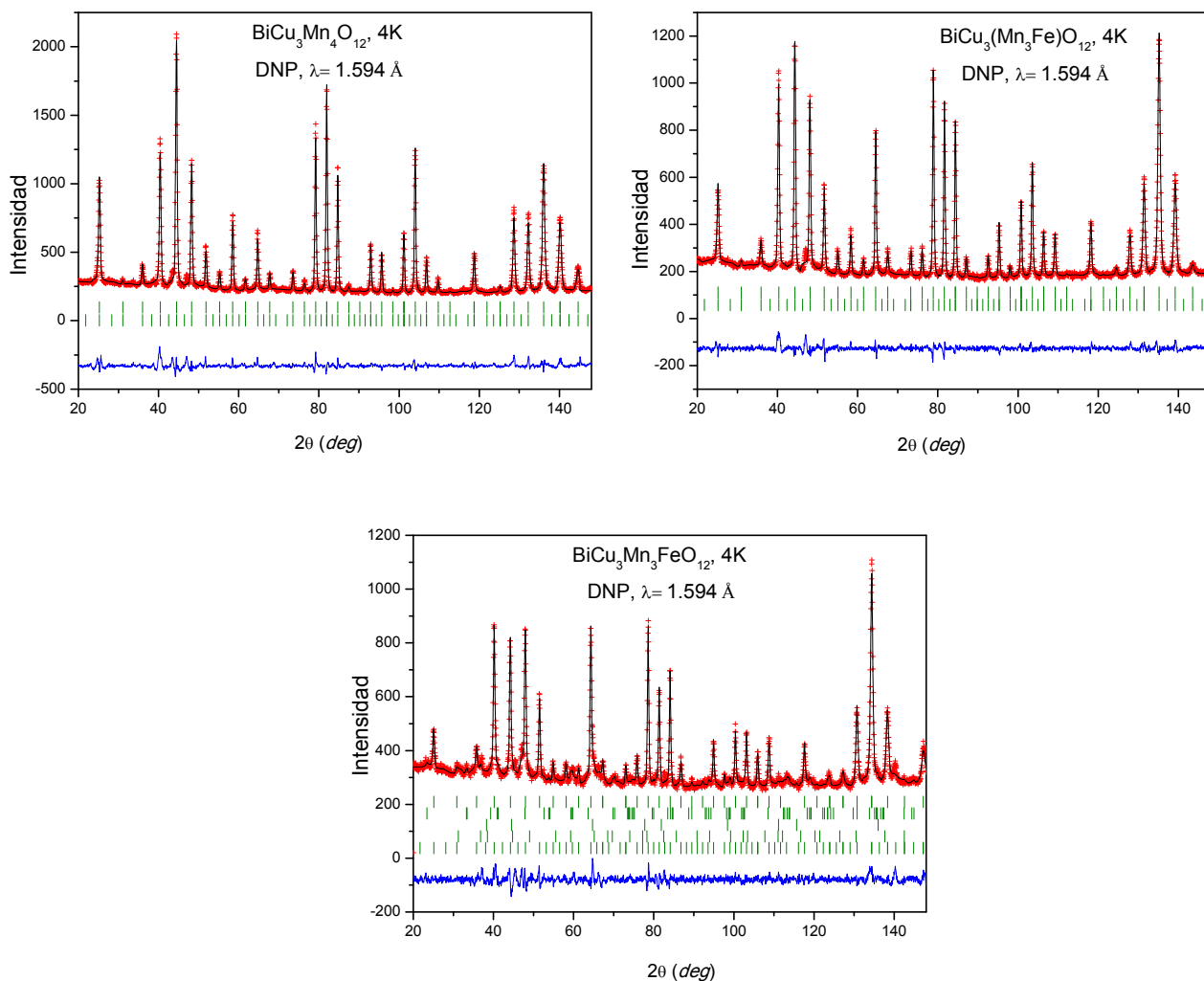


Figura III.30 Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0.0, 1.0, 2.0$ ) a partir de los datos obtenidos en el difractómetro D2B (ILL) a 4 K. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y las reflexiones de Bragg (líneas verdes). Para  $x = 0.0$  y  $x = 1.0$ , las reflexiones de Bragg corresponden a la estructura cristalográfica y magnética; para  $x = 2$  las reflexiones corresponden a la estructura cristalina de la fase principal,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y a la estructura magnética respectivamente.

La evolución térmica de los diagramas de DNP del compuesto de  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ , medidos en el difractómetro de alto flujo D1B ( $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ ) en el intervalo de temperatura 2-300 K, se ilustra en la Figura III.31. Se observa un aumento de intensidad en algunas posiciones cristalográficas de Bragg, como en la (002) y (022), que confirma que las interacciones ferro- ferrimagnéticas son las predominantes en estas estructuras. Para las muestras con Fe, la evolución de los momentos magnéticos ordenados en los sitios octaédricos (Tabla III.9), sugieren la existencia de un compromiso entre dos efectos opuestos: el incremento de  $\text{Fe}^{3+}$ , con mayores momentos magnéticos asociados, en combinación con el aumento de la concentración de  $\text{Mn}^{4+}$ . Para la muestra con  $x = 2.0$ , la reducción de los

momentos magnéticos indica la presencia de interacciones antiferromagnéticas competitivas dentro de la subred B entre los espines de  $\text{Mn}^{4+}$  y de  $\text{Fe}^{3+}$ .

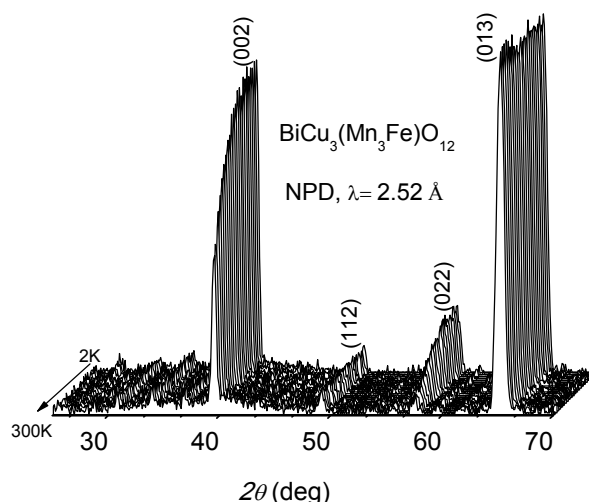


Figura III.31. Evolución térmica de los difractogramas de DNP para la muestra  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ .

#### III.2.3.4. Propiedades de magnetotransporte

Las medidas de resistividad en función de la temperatura de los compuestos  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  se presentan en la gráfica de la Figura III.32. Las propiedades de transporte sufren un cambio drástico a lo largo de la serie. El compuesto  $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  presenta comportamiento metálico en todo el rango de temperatura (10-300 K), a temperatura ambiente el valor de la resistencia es  $\rho(300\text{K}, H=0) = 0.010 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ . Esta baja resistividad observada es debido a la presencia de valencia mixta  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  en el sitio B. Al introducir Fe en las posiciones B, los valores de resistividad aumentan radicalmente de manera que el compuesto  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  presenta comportamiento semiconductor ( $\rho(300 \text{ K}, H=0) = 5.3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ) con una curva  $\rho$  vs.  $T$  con pendiente negativa, y el compuesto  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_2\text{Fe}_2)\text{O}_{12}$  es aislante ( $\rho(300 \text{ K}, H=0) = 1570 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ). El incremento de la resistividad en las muestras dopadas con Fe confirma que la presencia del catión  $\text{Fe}^{3+}$  suprime parcialmente la valencia mixta  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  en las posiciones octaédricas. Como hemos dicho anteriormente, en estos sistemas los átomos situados en la posición B son los responsables de los mecanismos de transporte electrónico, y se comprueba



que, al igual que ocurre en la serie  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ , el *hopping* entre el  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{Mn}^{4+}$  es energéticamente desfavorable.

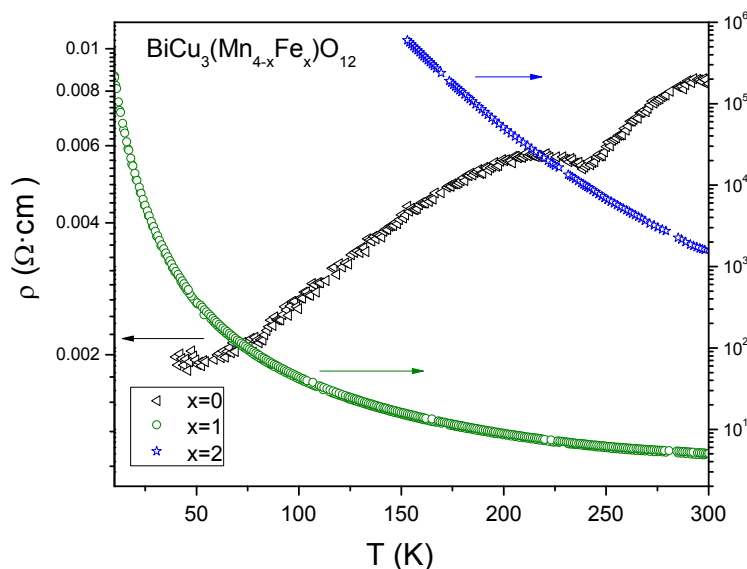


Figura III.32. Resistividad frente a temperatura para las muestras  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x=0, 1.0, 2.0$ ).

En relación con los cambios de la resistencia bajo la aplicación de un campo magnético, se define  $\text{MR}(\text{H}) = 100 \times [\text{R}(\text{H}) - \text{R}(0)] / \text{R}(0)$  como la magnetorresistencia de las muestras. Para los compuestos  $\text{BiCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ <sup>24</sup> y  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  (Figura III.33), las curvas de magnetorresistencia presentan valores negativos y la MR aumenta (en valor absoluto) al disminuir la temperatura. El compuesto sin Fe alcanza valores de -31% a 5 K y 5 T y a temperatura ambiente todavía presenta valores aceptables.<sup>24</sup> A pesar de que los valores de MR son inferiores en el compuesto  $x=1.0$ , el óxido  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  presenta una fuerte componente de MR a bajo campo, con valores máximos de -12% a 10 K y 5 T y de -5% a temperatura ambiente. Se observa, como en las muestras del apartado anterior, que la componente de bajo campo correspondiente a la magnetorresistencia extrínseca es notable a temperaturas inferiores a la  $T_C$ . A 10 K, la aplicación de campos inferiores a 1 T provoca un aumento muy pronunciado de la MR y se alcanza la saturación rápidamente. A 100 y 200 K, el incremento de la MR también es muy acusado a bajos campos, sin embargo, no se llega a alcanzar la saturación a valores de campo menores a 9 T. En la isoterma a 300 K este efecto desaparece, pues al estar en la zona  $T > T_C$  la susceptibilidad es muy reducida.

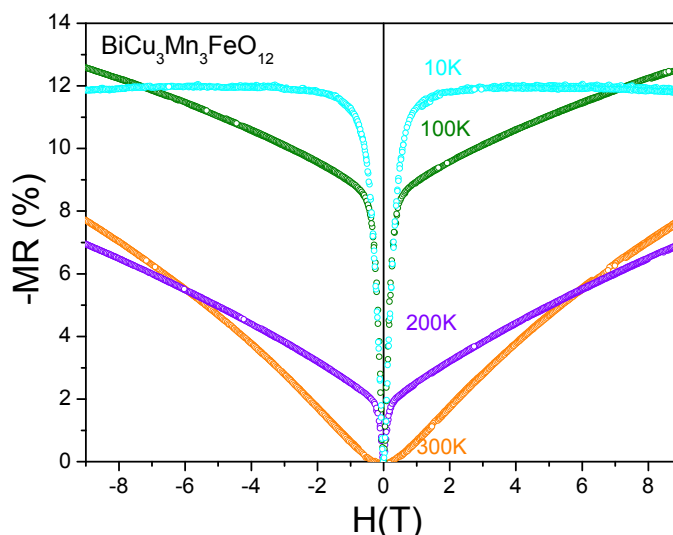


Figura III.33. MR en función del campo magnético a 10 K para las muestras de la serie  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x=0.0, 1.0, 2.0$ ); MR se define como  $\text{MR}(H)=100 \times [(R(H)-R(0))/R(0)]$ .

### III.2.4. Conclusiones

La introducción de Fe en la subred B de los compuestos  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  da lugar a cambios dramáticos en las propiedades físicas. La presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en la subred octaédrica dificulta el mecanismo de doble intercambio que tiene lugar en los compuestos sin dopar, dando lugar a una disminución la temperatura de orden magnético. Adicionalmente, se observa un aumento de la resistividad debido a que el *hopping* electrónico entre  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  se ve impedido por la presencia de Fe, dada la dificultad del Fe para formar  $\text{Fe}^{4+}$  en condiciones normales de presión.

En los compuestos  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ , se observa un aumento de la temperatura de orden magnético a lo largo de la serie, conforme disminuye el tamaño de  $\text{R}^{3+}$ . La presión química producida por la reducción del tamaño de la tierra rara desde el La hasta el Lu, comprimiendo las distancias Mn-O, es la responsable del incremento de la  $T_C$  observado. La variación lineal del tamaño de la celdilla unidad y la compresión microscópica de los octaedros  $\text{MnO}_6$  con la disminución del tamaño de  $\text{R}^{3+}$ , mejora el solapamiento orbital y aumenta las interacciones magnéticas de largo alcance. En el caso del compuesto  $\text{CeCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ , la tierra rara presenta una valencia intermedia entre  $3+/4+$  dando lugar a una inyección electrónica superior acompañada de un aumento de la temperatura de Curie; de hecho el  $\text{CeCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  ostenta la mayor  $T_C$  de la serie.

Lo más destacable de la serie  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  ( $x=0.0, 1.0, 2.0$ ) es el cambio en las propiedades de transporte; se observa un cambio de comportamiento metálico a semiconductor relacionado con la presencia de Fe en los sitios octaédricos. Además se ha observado una mejora en las propiedades magnéticas (aumento de  $T_C$ ) del compuesto  $x=0.0$ , respecto al descrito en la bibliografía <sup>24</sup> anteriormente, que se atribuye al proceso de síntesis de esta muestra. La previa preparación de precursores altamente reactivos da lugar a una mejora de la homogeneidad y de la pureza (menos contenido de  $\text{Mn}^{3+}$  en la subred del  $\text{Cu}^{2+}$ ) incluso a presiones más bajas.

Los valores obtenidos de magnetorresistencia a 300 K y baja temperatura han sido siempre negativos (la resistencia disminuye al aplicar campo externo) para todos los compuestos de ambas series. Cabe destacar por un lado la fuerte componente de bajo campo de magnetorresistencia que se observa a bajas temperaturas, y por otro los valores nada despreciables que se obtienen en muchas de las muestras a temperatura ambiente.

### III.3. PEROVSKITA DOBLE $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

Para llevar a cabo la caracterización estructural, magnética y eléctrica del compuesto  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , y comprobar el posible efecto de la inclusión de Cd sobre las propiedades de transporte, se sintetizó la muestra durante una estancia en la China University of Geosciences de Wuhan (China).

La identificación y el análisis estructural del compuesto obtenido se realizó por DRX. Los datos fueron recogidos en el rango angular  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $90^\circ$  en pasos de  $0.005^\circ$ . La curva de magnetización field-cooled (FC) *dc* se midió entre  $4 < T < 400$  K bajo un campo magnético aplicado de 0.1 T y las isothermas de magnetización *vs* campo magnético, a 4 y 300 K, entre 5 y -5 T. Las medidas de magnetotransporte se efectuaron utilizando el método de las cuatro puntas bajo un campo aplicado de hasta 9 T.

Con el objetivo de complementar y verificar las propiedades de transporte obtenidas experimentalmente de este compuesto, se han llevado a cabo cálculos teóricos de primeros principios (DFT, density-functional theory) en colaboración con el departamento de Química Física I de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

### III.3.1. Síntesis de la muestra $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

La síntesis a alta presión de la perovskita  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  requiere la preparación previa de precursores, altamente reactivos, utilizando el método de los citratos. Las cantidades estequiométricas de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{MnCO}_3$  se disolvieron en una disolución acuosa de ácido cítrico con 1 ml de  $\text{HNO}_3$ , y por calentamiento suave se fue evaporando hasta dar lugar a la formación de una resina orgánica. Después de la evaporación, la resina resultante se secó a 140 °C y se llevó a 600 °C durante 12 h con el objetivo de eliminar los nitratos y el material orgánico. La mezcla de los polvos de precursor con un 30% en peso de  $\text{KClO}_4$ , que actúa como agente oxidante, se introdujo en una cápsula de oro de 2.5 mm de diámetro interno. En este caso, la síntesis a alta presión se llevó a cabo usando una prensa multianvil tipo Walker (Rockland Research), tras haberlo intentado sin éxito en las condiciones moderadas de la prensa pistón-cilindro habitual, de hasta 3.5 GPa. En la prensa multianvil la cápsula de oro se introduce en un horno de  $\text{LaCrO}_3$  y se acopla en un octaedro de  $\text{MgO}$  de 12 mm de arista. La muestra se comprimió a 7 GPa durante 20 h por ocho cubos truncados de carburo de wolframio, posteriormente la reacción se llevó a cabo a 7 GPa y 1000°C durante 1 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la muestra se enfrió rápidamente y la presión fue liberada lentamente durante 12 h. Una parte de la muestra, obtenida en forma de pastilla densa y homogénea, se molió para realizar la posterior caracterización estructural y magnética; otra parte se mantuvo en forma de pastilla para llevar a cabo las medidas de magnetotransporte.

### III.3.2. Resultados obtenidos para la muestra $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

#### IV.3.2.1. Estructura cristalográfica

El diagrama de DRX de la muestra  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , obtenida en forma de polvo policristalino negro, contiene reflexiones características de la estructura tipo perovskita y muestra reflexiones intensas y bien definidas de superestructura, como consecuencia del orden 1:3 de los cationes Cd y Cu en el sitio A.

El modelo estructural utilizado para el refinamiento, realizado a partir de los datos de DRX a temperatura ambiente, está basado en la perovskita ordenada en A en el grupo espacial cúbico  $Im\bar{3}$  (no. 204). Los átomos de Cd están situados en las posiciones  $2a$  (0, 0, 0), los átomos de Cu en  $6b$  (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), los Mn en los sitios  $8c$  ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) y los O en  $24g$  (0,  $x$ ,  $y$ ). Tras

el primer refinamiento utilizando este modelo, resultó que el patrón de difracción consiste en la superposición de los diagramas de dos perovskitas con composiciones ligeramente diferentes. La fase principal se ajusta a la perovskita estequiométrica  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , mientras que la fase secundaria corresponde a la misma estructura cristalográfica con cierto porcentaje de cationes Mn situados en las posiciones del Cu, y un parámetro de red significativamente mayor. En esta segunda fase, los átomos de Mn se consideraron dispuestos al azar junto con los átomos de Cu en las posiciones  $6b$ , y los factores de ocupación complementarios se refinaron constriñéndolos a la ocupación total. Las posiciones atómicas  $x$  e  $y$  de los oxígenos y los factores de desplazamiento térmico se mantuvieron fijos en ambas fases. Después de este refinamiento, la calidad del ajuste mejoró notablemente alcanzándose valores del factor de discrepancia de 3% para la fase principal. La proporción de fase principal y fase secundaria es 2.5:1. Se asumió una ocupación completa de oxígenos, pues la DRX no permite su refinamiento. En el refinamiento final, se añadieron las fases de impurezas CuO y KCl (procedente de la descomposición del KCl) como tercera y cuarta fase, respectivamente. El buen acuerdo entre los diagramas calculado y observado se ilustra en la Figura III.34. Los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento a temperatura ambiente, así como los parámetros de fiabilidad se muestran en la Tabla III.13.

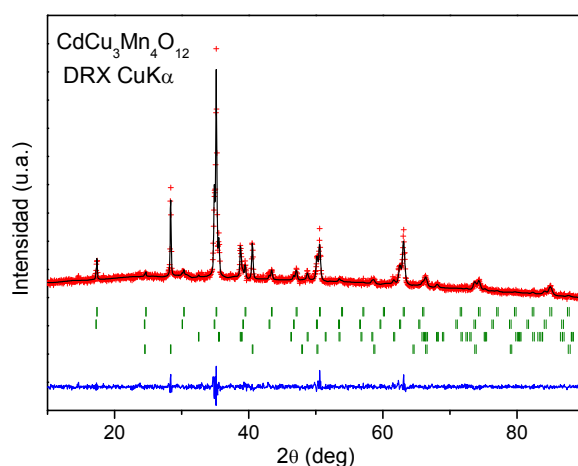


Figura III.34. Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  y  $\text{CdCu}_{2.4}\text{Mn}_{4.6}\text{O}_{12}$  a partir de los datos de DRX a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y las reflexiones de Bragg (líneas verdes). La primera fila de líneas verdes corresponde a la estructura cristalográfica de la fase  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , la segunda a la fase  $\text{CdCu}_{2.4}\text{Mn}_{4.6}\text{O}_{12}$ , y la tercera y la cuarta a las fases de impureza CuO y KCl.

Tabla III.13. Parámetros de red, volumen, principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) y factores de fiabilidad para el compuestos  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  obtenidos del refinamiento de los datos de DRX a 298 K.

		$\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	$\text{CdCu}_{2.4}\text{Mn}_{4.6}\text{O}_{12}$
a(Å)		7.2172(5)	7.2746(8)
V(Å <sup>3</sup> )		375.92(6)	384.96(8)
B (Å <sup>2</sup> )		0.41(8)	0.41(8)
<b>Cd</b>	<b>2a (0 0 0)</b>		
<b>Cu/Mn</b>	<b>6b (0 ½ ½)</b>		
Occ (Cu)		1.00	0.80(2)
<b>Mn</b>	<b>8c (¼ ¼ ¼)</b>		
<b>O</b>	<b>24g (0 y z)</b>		
	y (O)	0.305(1)	0.305(1)
	z (O)	0.186(1)	0.186(1)
Cd-O (Å) (x12)		2.580(4)	2.601(4)
Cu-O (Å) (x4)		1.946(9)	1.961(9)
Mn-O (Å) (x6)		1.904(7)	1.919(7)
Mn-O-Mn (°)		142.76(13)	142.76(13)
<b>Factores de fiabilidad</b>			
	R <sub>p</sub> (%)	2.65	2.65
	R <sub>wp</sub> (%)	3.46	3.46
	χ <sup>2</sup>	2.00	2.00
	R <sub>i</sub> (%)	2.90	7.04

El valor del parámetro de celdilla para la fase principal  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  es  $a = 7.2172(5)$  Å, inferior al obtenido para la perovskita  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $a = 7.241$  Å)<sup>1</sup>, lo que está directamente relacionado con el tamaño del catión en A; en coordinación icosaédrica el radio iónico del <sup>XII</sup>Cd (1.31 Å) es inferior al del <sup>XII</sup>Ca (1.34 Å). Asumiendo las valencias +2 para el Cd y Cu, la valencia nominal del Mn en la posición 8c es +4. La fórmula cristalográfica resultante para la fase secundaria es  $\text{Cd}(\text{Cu}_{2.40(6)}\text{Mn}_{0.60(6)})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , con  $a = 7.2746(8)$  Å. En este caso, considerando un estado trivalente para el Mn (catión Jahn-Teller) en la posición plano cuadrada 6c, el estado de oxidación del Mn en coordinación octaédrica es +3.84, que corresponde al 85% de  $\text{Mn}^{4+}$  y 15% de  $\text{Mn}^{3+}$ .

En el poliedro regular  $\text{CdO}_{12}$  de la fase principal, la distancia media  $\langle \text{Cd-O} \rangle$  (2.580(4) Å) es considerablemente más corta que la correspondiente a la esperada de la suma de radios

de Shannon,  $^{\text{XII}}\text{Cd}^{2+}$  (1.31 Å) y  $^{\text{VI}}\text{O}^{2-}$  (1.40 Å), de 2.71 Å. Esto indica que los enlaces Cd-O sufren cierta compresión, debido a las condiciones de síntesis bajo alta presión que requiere este compuesto. La fuerte distorsión del poliedro de  $\text{Cu}^{2+}$  da lugar a un entorno de coordinación efectivo de cuatro átomos de oxígeno, con geometría plano-cuadrada y una distancia media  $\langle\text{Cu-O}\rangle$  de (1.946(9) Å). Los cationes  $\text{Mn}^{4+}$  se sitúan en el centro de octaedros cuasi regulares con distancias medias de 1.904(7) Å, ligeramente inferiores a las observadas en el compuesto  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Igual que en los ejemplos descritos anteriormente, el ángulo de enlace Mn-O-Mn, de  $\sim 142.8^\circ$ , se aleja del valor de  $180^\circ$  de la perovskita ideal. Esto es consecuencia del pequeño tamaño de los cationes  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  y tiene como objetivo optimizar las distancias Cd-O y Cu-O.

Como se ha mencionado anteriormente, los átomos situados en la posición A' de la estructura  $\text{AA}'\text{B}_4\text{O}_{12}$  presentan un entorno de coordinación muy distorsionado, adecuado únicamente para metales de transición Janh-Teller, como el  $\text{Cu}^{2+}$  y el  $\text{Mn}^{3+}$ . A pesar de las condiciones en las que se llevó a cabo la síntesis fueron extremadamente oxidantes, algunos cationes Mn fueron capaces de ocupar aleatoriamente las posiciones del Cu, pero en dos fases claramente diferenciadas. El resultado es la obtención de una segunda fase con distinta composición ( $\text{CdCu}_{2.4}\text{Mn}_{4.6}\text{O}_{12}$ ) a la de la fase perovskita principal. La proporción de ambas fases depende de la preparación, presión y temperatura; presiones más elevadas darían menores contenidos de fase con presencia de Mn en posición A'. Estudios anteriores han demostrado que el compuesto estequiométrico  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  no se puede preparar a 2 GPa, y en su lugar se obtiene una fase con parte de Mn en la posición 6b con fórmula  $\text{CaCu}_{2.5}\text{Mn}_{4.5}\text{O}_{12}$ <sup>18</sup>. Como se observa en la Tabla III.13, el parámetro de red del compuesto  $\text{CdCu}_{2.4}\text{Mn}_{4.6}\text{O}_{12}$  es considerablemente mayor al del  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , dada la valencia mixta  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  inducida en la posición B por el efecto de dopaje electrónico asociado con la sustitución de  $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Mn}^{3+}$ .

### III.3.2.2. Propiedades magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética vs temperatura (Figura III.35a) muestran una saturación de la magnetización característica del orden ferromagnético. La derivada de la susceptibilidad (parte superior de la Figura III.35a) muestra dos puntos de inflexión, correspondientes a dos temperaturas de Curie ( $T_C$ ). La fase principal,  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , se ordena a la temperatura de 347 K, mientras que en la fase secundaria,  $\text{CdCu}_{2.4}\text{Mn}_{4.6}\text{O}_{12}$ , el orden

magnético aparece a 246 K. En trabajos previos, se ha observado que en este tipo de familia de perovskitas, la temperatura de orden magnético disminuye a medida que se incorporan cationes Mn en las posiciones del Cu.<sup>18</sup>

Las isothermas de magnetización en función del campo magnético aplicado, a 300 y 4 K se representan en la Figura III.35b. La forma de las curvas a ambas temperaturas es característica de un material ferromagnético, donde un pequeño campo produce una pronunciada subida de la magnetización; no se observa histéresis. La magnetización de saturación observada a 4 K es 7.4  $\mu_B$ /f.u. En un ordenamiento ferrimagnético perfecto entre A y B, el momento magnético esperado sería 9  $\mu_B$ /f.u. para el compuesto estequiométrico  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $S=1/2$ ;  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $S=3/2$ ;  $\text{Cd}^{2+}$  es no magnético). Teniendo en cuenta que en la fase secundaria los espines de los átomos de Mn y Cu se ordenan antiparalelamente respecto a los espines de la subred B, la magnetización total decrece y por tanto, se obtiene un valor de saturación inferior, similar al valor observado. A 300 K se sigue observando comportamiento ferromagnético debido a que la  $T_C$  es superior a esta temperatura en el caso de la fase principal.

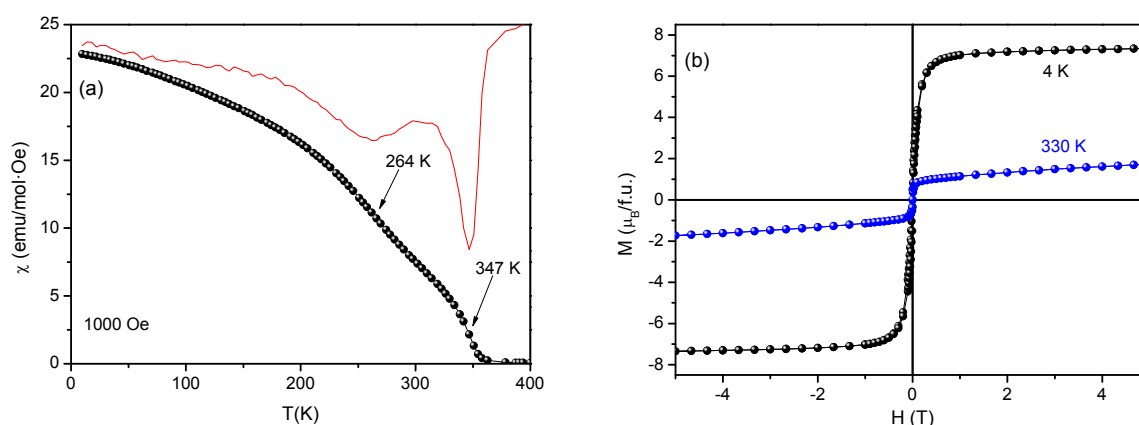


Figura III.35. (a) Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  medido a 0.1 T. La curva superior muestra la primera derivada de la curva de susceptibilidad, a partir de la cual se estima  $T_C$ . (b) Magnetización en función del campo magnético aplicado a 4 K y 330 K.

### III.3.2.3. Medidas de transporte

A pesar de la pequeña cantidad de muestra obtenida en la síntesis a alta presión (~60 mg), ha sido posible medir las propiedades de transporte y magnetotransporte en una pequeña pastilla de  $1.2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ . La fotografía insertada en la Figura III.36 muestra el montaje experimental, con los cuatro contactos unidos a la muestra. Como se observa en dicha figura,



el óxido  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  presenta un comportamiento metálico en todo el rango de temperatura medido (4-300 K). A temperatura ambiente, el valor de la resistencia es de aproximadamente  $7 \Omega$ . El bajo valor de resistividad, comparado con el compuesto  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , de  $1.8 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , sugiere un incremento de la densidad de carga. En un principio, cabría esperar que esta muestra tuviera un comportamiento aislante al igual que la muestra  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , ya que en las posiciones B, responsables de la conductividad en este tipo de sistemas, sólo hay  $\text{Mn}^{4+}$ . Para comprobar si el efecto de la introducción de cationes  $\text{Cd}^{2+}$  podría modificar sustancialmente las propiedades de transporte, se realizaron cálculos de primeros principios, que se muestran en el siguiente subapartado.

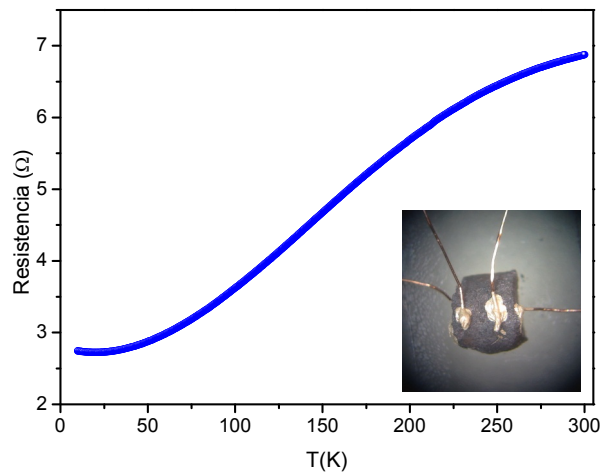


Figura III.36. Resistencia frente a temperatura para la perovskita  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

En relación con los cambios de resistencia eléctrica bajo un campo magnético, se define la respuesta magnetorresistiva como  $\text{MR}(\text{H}) = 100 \times [(\text{R}(\text{H}) - \text{R}(0)) / \text{R}(0)]$ . La Figura III.37 muestra las curvas de magnetorresistencia de la perovskita  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  a diferentes temperaturas. En todas las isothermas se observan valores negativos, siendo el valor máximo a 10 K y 9 T superior a -15%. A temperatura ambiente, la respuesta magnetorresistiva sigue siendo notable, con valores máximos de -7.5% al 9 T. Es importante destacar la fuerte componente a bajo campo de la MR (definida para campos magnéticos inferiores a 1 T) especialmente a bajas temperaturas. Esta nueva perovskita es, por tanto, comparable con otros materiales de la misma familia en cuanto a propiedades magnéticas y de magnetotransporte se refiere.

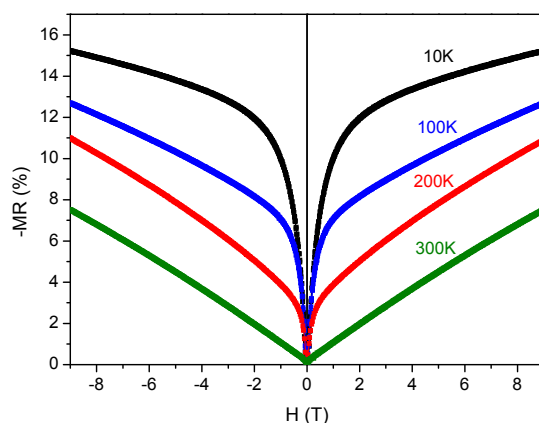


Figura III.37. MR en función del campo magnético a 10K para el compuesto  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ; MR se define como  $\text{MR}(H)=100 \times [(R(H)-R(0))/R(0)]$ .

#### III.3.2.4. Cálculos de primeros principios

La naturaleza metálica del compuesto  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  no está de acuerdo, en principio, con el comportamiento eléctrico esperado teniendo en cuenta la variación de la resistividad con la temperatura de otras perovskitas pertenecientes a esta familia. La perovskita  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , es un material aislante, mientras que los miembros de la familia  $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  son metálicos debido a la creación de valencia mixta  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  en la posición B al sustituir  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{R}^{3+}$ . Dado que en el compuesto de Cd cabría esperar el mismo comportamiento eléctrico que en el de Ca, al no existir valencia mixta de Mn, se han realizado cálculos teóricos con el objetivo de corroborar los resultados experimentales obtenidos. Estos cálculos se han realizado en colaboración con el departamento de Química Física I de la Universidad Complutense de Madrid.

Los cálculos sobre la estructura electrónica de la perovskita  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  se llevaron a cabo utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) con la aproximación del gradiente generalizado (GGA), implementado en el paquete de cálculo Vienna ab initio (VASP)<sup>27</sup>. Se ha usado el método del proyector de ondas planas aumentadas (PAW, projector-augmented wave) para la descripción de todos los electrones con interacción electrón-ión-núcleo<sup>28,29</sup>, así como el funcional de intercambio y correlación propuestos por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).<sup>30</sup> Las integrales de la zona de Brillouin se han aproximado usando el método de Monkhorst y Pack,<sup>31</sup> y las energías han convergido con respecto a la densidad de los puntos k

( $6 \times 6 \times 6$ ) y los límites de onda plana (480 eV). La geometría de relajación se ha considerado completa cuando la fuerza total sobre los átomos es menor a  $1 \text{ meV}/\text{\AA}$ . La densidad de estados ocupados (DOS) se ha calculado usando el método de tetraedro lineal y un aumento significativo en el número de puntos  $k$ .

La aplicación del método GGA+U a sistemas complejos tales como  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  presenta problemas. Se requieren dos parámetros: el apantallamiento de la repulsión de Coulomb,  $U$ , y el apantallamiento de intercambio  $J$  para Cd, Cu y Mn. Estos parámetros dependen del sistema y su variación con el entorno no está bien entendida. Experimentalmente, como se ha visto anteriormente, el sistema es ferrimagnético. Cuando se han realizado los cálculos GGA+U resulta un material ferromagnético, mientras que llevando a cabo un cálculo GGA el comportamiento ferrimagnético se reproduce satisfactoriamente. Previamente, se han obtenido resultados controvertidos al estudiar diferentes propiedades (estructurales, electrónicas, estabilidad ó propiedades magnéticas) del mismo sistema.<sup>32</sup> Por estas razones, se decidió realizar los cálculos DFT puros (GGA) sin contribución  $U$ .

La optimización de la geometría se ha realizado sin polarización de espín (NSP) y con polarización de espín (SP). El resultado indica que la energía es menor para SP que para NSP, por una cantidad de 5.76 eV por celdilla unidad, lo que indica que el modo SP es el apropiado para describir el estado fundamental. Los parámetros de red calculados, así como las longitudes y ángulos de enlace para los compuestos  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  y  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  se resumen en la Tabla III. 14, comparando ambos compuestos con el objetivo de verificar la bondad de los cálculos, si bien el  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  es un compuesto sintetizado por primera vez, y el  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ha sido ampliamente estudiado con anterioridad. Se observa que el volumen de la celdilla unidad obtenido por cálculos de primeros principios es ligeramente mayor que el volumen experimental (GGA sobrestima los parámetros de red) aunque están en buen acuerdo.

Tabla III.14. Parámetros de red, volumen, posiciones atómicas del oxígeno y distancias y ángulos de enlace más importantes, experimentales (exp) y teóricos GGA (theor) para los compuestos  $ACu_3Mn_4O_{12}$  (A= Ca y Cd).

	$Ca_{exp}^a$	$Ca_{theor}^b$	$Cd_{exp}^c$	$Cd_{theor}^d$
a (Å)	7.241	7.250	7.217	7.254
V(Å <sup>3</sup> )	379.7	381.11	375.9	381.73
O(0,y,z)				
y	0.3033	0.3018	0.3051	0.3032
z	0.1822	0.1801	0.1861	0.1807
A-O(Å) (x12)	2.562	2.548	2.580	2.561
Cu-O(Å) (x4)	1.941	1.941	1.946	1.938
Mn-O(Å) (x6)	1.915	1.919	1.904	1.921
Mn-O-Mn(°)	141.934	141.622	142.761	141.469

a referencia <sup>1</sup>b, c y d en este trabajo

Respecto a las propiedades magnéticas, los cálculos se llevaron a cabo inicialmente suponiendo un alineamiento ferromagnético entre los momentos magnéticos de los iones Cu y Mn. A pesar de que ambos cationes mantienen sus momentos magnéticos, los del Cu tienden a ordenarse antiparalelamente con respecto al Mn, dando lugar a una estructura ferrimagnética. Los momentos magnéticos obtenidos son  $2.53 \mu_B$  y  $-0.40 \mu_B$  para el Mn y Cu, respectivamente, ligeramente inferiores a los valores ideales ( $S=3/2$ ,  $3\mu_B$  para el Mn y  $S=1/2$ ,  $1 \mu_B$  para el Cu). Esta reducción de los momentos magnéticos surge de la hibridación de los orbitales de estos cationes con los orbitales  $2p$  del O, como se ha observado en otros óxidos de metales de transición. El momento magnético total es así de  $9.02 \mu_B$  por fórmula unidad, valor que confirma el alineamiento ferrimagnético de los espines en este sistema. Se ha obtenido un comportamiento magnético similar en el compuesto  $CaCu_3Mn_4O_{12}$ , donde los momentos resultantes han sido  $2.52 \mu_B$  y  $-0.41 \mu_B$  para el Mn y el Cu, respectivamente, y el momento total es  $9.01 \mu_B$ /fórmula unidad, en buen acuerdo con estudios previos <sup>33</sup>. Se concluye por tanto, que la sustitución de Ca por Cd no cambia las propiedades magnéticas debido a que ninguno de estos cationes contribuye al magnetismo. El resultado, en perfecto acuerdo con los datos experimentales, corrobora el acoplamiento antiferromagnético entre las

subredes de Cu y Mn y un acoplamiento ferromagnético dentro de las respectivas subredes. Esta configuración magnética es similar a la encontrada en el compuesto  $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .<sup>34</sup>

Finalmente, se han calculado las propiedades electrónicas. En la Figura III.38 se presenta el cálculo total y parcial de la densidad de estados ocupados (TDOS y PDOS) cerca del nivel de Fermi, utilizando para ello, la aproximación GGA. En el panel inferior de la Figura III. 38 se muestra la contribución parcial a la DOS de cada uno de los elementos del compuesto. La bandas de conducción up-spin que cruzan el nivel de Fermi son fundamentalmente debido al Mn con una sutil contribución del Cu y O. En cambio, en el canal down-spin se observa un pequeño gap (Figura III.38). Estos resultados obtenidos del cálculo GGA indican que la estructura electrónica del  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  es de un material semi-metálico. Con la misma metodología que hemos utilizado para el  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , Weht y Pickett<sup>33</sup> calcularon un gap electrónico para el compuesto  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (material semiconductor) y obtuvieron las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas en buen acuerdo con los datos experimentales existentes para el  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

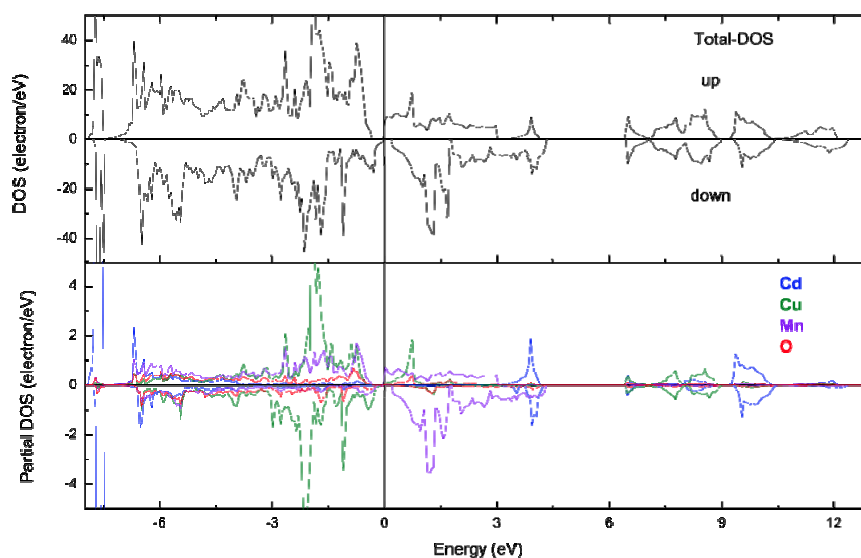


Figura III.38. Densidad de estados ocupados (DOS) cerca del nivel de Fermi para spin-up y spin-down calculados con GGA. Se representa la DOS total en el panel superior y la DOS parcial en el panel inferior. La línea negra a 0 eV indica el nivel de Fermi.

En la Figura III.39 se muestra la densidad de estados cerca del nivel de Fermi. En el canal spin-up, las bandas correspondientes al Mn cruzan el nivel de Fermi dando lugar a un posible comportamiento semi-metálico. Estos resultados teóricos están en buen acuerdo con los resultados experimentales presentados en los apartados anteriores, confirmando de esta forma que la sustitución de Ca por Cd da lugar al comportamiento metálico encontrado experimentalmente para el compuesto  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

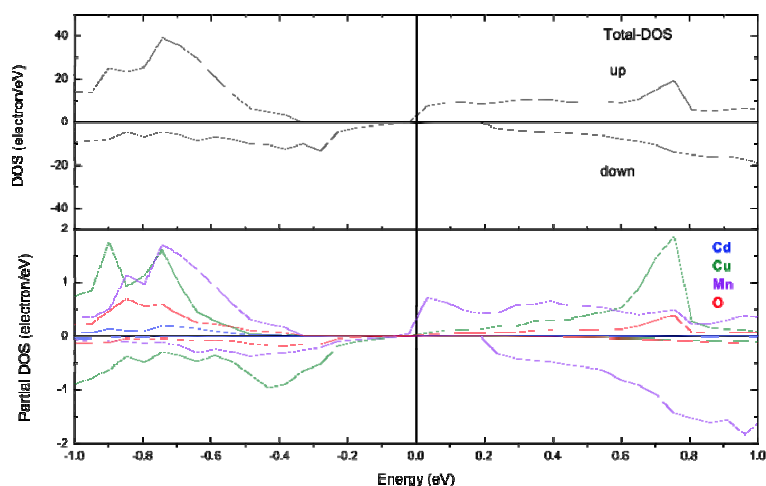


Figura III.39. Vista ampliada de la densidad de estados ocupados (DOS) cerca del nivel de Fermi para spin-up y spin-down calculados con GGA. Se representa la DOS total en el panel superior y la DOS parcial en el panel inferior. La línea negra a 0eV indica el nivel de Fermi.

### III.4. PEROVSKITA DOBLE $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$

#### III.4.1. Síntesis de la muestra $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$

Esta muestra tiene la particularidad de contener  $\text{Sn}^{4+}$  en vez de  $\text{Mn}^{4+}$  en la subred octaédrica. Mientras que todas las demás muestras se han preparado por el procedimiento de los citratos, ésta se ha preparado por reacción en estado sólido a partir de  $\text{SnO}_2$ , en condiciones de alta presión (3.5 GPa) y temperatura (1000 °C). Los reactivos de partida utilizados fueron CaO, CuO y  $\text{SnO}_2$ , en las correspondientes cantidades estequiométricas; el CaO se obtuvo previamente a partir de la descomposición térmica de  $\text{CaCO}_3$  a 1000 °C durante 12 h en atmósfera de aire. Los óxidos se molieron y se introdujeron en una cápsula de oro sellada, que posteriormente fue embutida en un cilindro de grafito, que actúa como horno. La reacción se lleva a cabo en una prensa pistón cilindro a 3.5 GPa y 1000 °C durante 2 h.

Finalmente, el material se enfría rápidamente a temperatura ambiente y la presión se libera lentamente. El producto obtenido es un polvo negro policristalino bien cristalizado, que se lava en una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  con el objetivo de eliminar posibles impurezas de  $\text{CuO}$  y  $\text{CaO}$ .

El producto de reacción se caracteriza inicialmente por difracción de rayos x a temperatura ambiente, con el objetivo de evaluar su pureza y cristalinidad. Para determinar la estructura cristalográfica y magnética se llevaron a cabo, posteriormente, experimentos de difracción de neutrones en el instrumento D2B del Institut Laue-Langevin de Grenoble. Las estructuras se refinaron por el procedimiento de perfiles Rietveld usando el programa Fullprof, con una función pseudo-Voigt para generar la forma de la línea de los picos de difracción. Las medidas de susceptibilidad  $dc$  se realizaron usando un SQUID en un rango de temperatura de 2 a 100 K con un campo magnético de 0.1 T. Las curvas de la magnetización frente al campo magnético se midieron a 4 y 300 K entre  $-5$  y  $5$  T.

### III.4.2. Resultados de la muestra $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$

#### III.4.2.1. Estructura cristalográfica

La Figura III.40 muestra el diagrama de rayos x del compuesto  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ , indexado en una celdilla cúbica centrada en el cuerpo. El difractograma es característico de una estructura tipo perovskita y presenta reflexiones de superestructura debido al orden a larga distancia de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , ambos situados en la posición A de la perovskita. Se puede observar una pequeña impureza de  $\text{SnO}_2$ ; las principales reflexiones de esta impureza están marcadas con (\*).

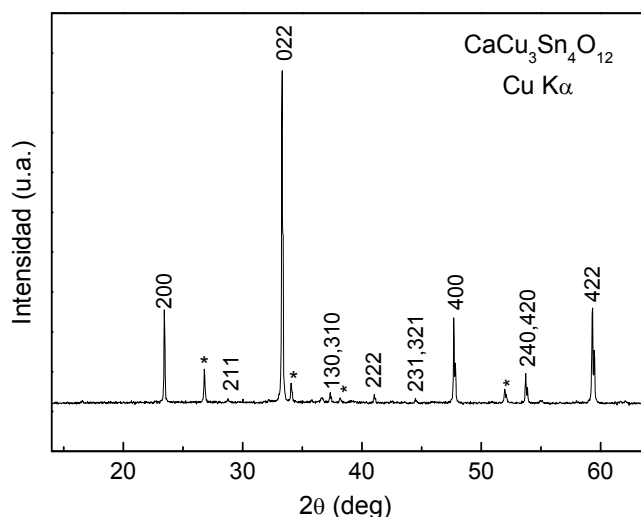


Figura III.40. Diagrama de DRX de la muestra  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ , indexado en una celdilla cúbica centrada en el cuerpo con  $a = 7.64535(6) \text{ \AA}$ . Los asteriscos indican las reflexiones más intensas del  $\text{SnO}_2$ .

El refinamiento estructural se llevó a cabo a partir de los datos de DNP a temperatura ambiente, utilizando un modelo basado en la estructura perovskita ordenada en la posición A, en el grupo espacial cúbico  $Im\bar{3}$  (no. 204). Los átomos de Ca se sitúan en las posiciones  $2a$  (0, 0, 0), los átomos de Cu en  $6b$  (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), los Sn en los sitios  $8c$  ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) y los O en  $24g$  (0,  $x$ ,  $y$ ). El refinamiento de la ocupación de los oxígenos no muestra una deficiencia significativa, dentro de la desviación estándar. De los factores de escala de la fase principal y de la impureza  $\text{SnO}_2$  (casiterita, G.E:  $P42/mnm$ ) se obtiene una relación en peso de 91.2%: 8.8%. La Figura III.41 muestra el buen acuerdo entre el patrón de difracción de neutrones observado y calculado. Los parámetros refinados a temperatura ambiente se resumen en la Tabla III.15 y las principales distancias y ángulos de enlace se muestran en la Tabla III.16.



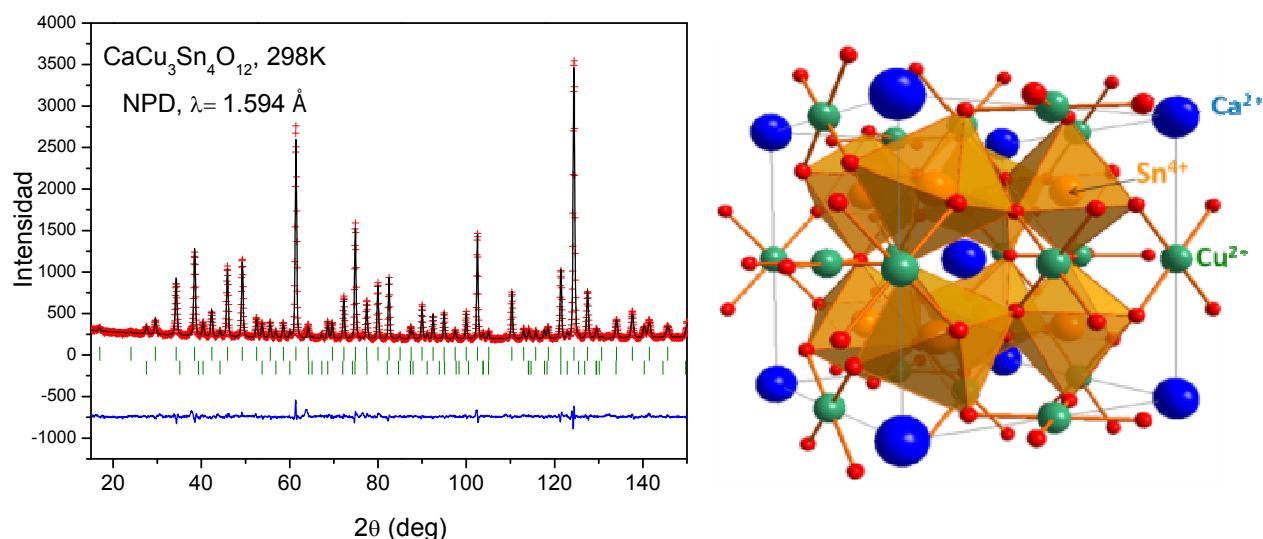


Figura III.41. Refinamiento Rietveld de la estructura de  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$  a partir de los datos obtenidos en el difractómetro D2B (ILL) a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg correspondientes a la fase principal (primera fila líneas verdes) y la impureza  $\text{SnO}_2$  (segunda fila de líneas verdes) (izquierda). A la derecha se muestra una vista esquemática de la estructura.

Tabla III.15. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad para los compuestos de la serie  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$  obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 y 4 K.

		298 K	4 K
a (Å)		7.64535(6)	7.63882(7)
V (Å <sup>3</sup> )		446.881(7)	445.737(7)
Ca	2a (0 0 0)		
B (Å <sup>2</sup> )		0.7(1)	0.3(1)
Cu	6b (0 ½ ½)		
B (Å <sup>2</sup> )		0.42(3)	0.16(3)
Mom. magnético ( $\mu_B$ )			0.5(3)
Sn	8c (¼ ¼ ¼)		
B (Å <sup>2</sup> )		0.28(2)	0.11(3)
O	24g (0 y z)		
	y (O)	0.3076(1)	0.3075(2)
	z (O)	0.1725(2)	0.1725(2)
	Ocup	1.006(4)	1.006(4)
B (Å <sup>2</sup> )		0.52(2)	0.33(63)
<b>Factores de fiabilidad</b>			
$\chi^2$		3.34	4.48
R <sub>p</sub> (%)		3.51	4.15
R <sub>wp</sub> (%)		4.71	5.75
R <sub>exp</sub> (%)		2.58	2.72
R <sub>i</sub> (%)		3.90	4.19
R <sub>mag</sub>		-	9.16

Tabla III.16. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$  obtenido del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 y 4 K.

	298 K	4K
<b>poliedro <math>\text{CaO}_{12}</math></b>		
Ca-O (Å) (x12)	2.696(1)	2.694(1)
<b>poliedro <math>\text{CuO}_4</math></b>		
Cu-O (Å) (x4)	1.976(1)	1.974(1)
Cu-O (Å) (x4)	2.9043(7)	2.9018(7)
Cu-O (Å) (x4)	3.4350(8)	3.4320(9)
O-Cu-O	83.74(9)	83.7(1)
O-Cu-O	96.26(9)	96.3(1)
Cu-Cu	3.8226(3)	3.8194(3)
<b>octaedro <math>\text{SnO}_6</math></b>		
Sn-O (Å) (x6)	2.049(1)	2.047(1)
O-Sn-O	86.58(5)	89.58(6)
O-Sn-O	90.42(7)	90.42(8)
Cu-O-Sn	110.67(4)	110.67(4)
Sn-O-Sn	137.77(2)	137.77(2)

Como se observa en la Figura III.41, los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  situados en la subred A de la perovskita, poseen una coordinación icosaédrica regular con 12 distancias Ca-O iguales (2.696 (8) Å) a temperatura ambiente. El entorno del  $\text{Cu}^{2+}$  está fuertemente distorsionado y, al igual que en las perovskitas descritas anteriormente, presenta ocho distancias largas (2.9043(7) y 3.4350(8) Å) y un número de coordinación efectivo igual a cuatro. El resultado es una coordinación pseudo plano-cuadrada, adecuada para cationes Jahn-Teller, con distancias de enlace Cu-O de 1.976(1) Å. Estas unidades  $\text{CuO}_4$  no son estrictamente coplanares, pues los valores de los ángulos Cu-O-Cu son 83.74(9)° y 96.26(9)°. Los cationes  $\text{Sn}^{4+}$  ocupan el centro de los octaedros  $\text{SnO}_6$ , con distancias de enlace Sn-O igual a 2.049(1) Å y ángulos Sn-O-Sn de 133.77(2)°, valor alejado de los 180° que se observa en la perovskita ideal. La distorsión estructural se debe al pequeño tamaño de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , que fuerzan a los octaedros  $\text{SnO}_6$  a inclinarse con el objetivo de optimizar las distancias Ca-O y Cu-O. El parámetro de red es el doble que en la perovskita simple (7.64535(6) Å) debido al orden de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en la subred A y a la rotación de los octaedros  $\text{SnO}_6$ , que resulta en una red tridimensional de octaedros inclinados que comparten vértices. El valor del parámetro reticular es comparable con el publicado anteriormente: 7.64240(8) Å.<sup>11</sup> Sin embargo, con respecto al compuesto  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (7.241(1) Å) se observa una considerable expansión, pues la sustitución de  $\text{Mn}^{4+}$ , con un radio iónico de 0.54 Å en coordinación octaédrica, por  $\text{Sn}^{4+}$  con un radio iónico igual a 0.69 Å,<sup>26</sup> da lugar a un incremento de las

distancias B-O, de 1.915(1) Å para Mn-O<sup>1</sup> a 2.049(1) Å para la distancia Sn-O (Tabla III.16); este incremento de la red octaédrica da lugar a una expansión de la celdilla unidad.

Para estudiar los estados de oxidación de los diferentes cationes presentes en el sólido mediante la teoría de enlace de valencia de Brown,<sup>25</sup> se toman las distancias de enlace metal-oxígenos de la Tabla III.16. Las valencias obtenidas fueron +1.683(1), +1.804(3) y +4.091(5) para Ca, Cu y Sn respectivamente. La valencia del Sn está en excelente acuerdo con lo esperado; sin embargo, los estados de oxidación del Ca y Cu, inferiores respecto al valor esperado, sugieren que los correspondientes enlaces Ca-O y Cu-O sufren cierta elongación. El enlace covalente Sn-O controla las características estructurales de este compuesto. Se puede decir que la inclinación octaédrica no es suficientemente grande para proporcionar entornos de coordinación adecuados al tamaño de los átomos Ca y el Cu, por lo que se encuentran bajo tensiones de tracción dentro de la estructura. Es importante destacar que el ángulo de Sn-O-Sn (137.77(2)°) es más pequeño (lo que implica un mayor ángulo de inclinación) que los observados en la mayoría de los óxidos  $\text{ACu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  (por ejemplo, en la serie  $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  oscilan entre 141.5° y 142.3°,<sup>3</sup> incluso se obtienen valores de 140.8° para  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ <sup>35</sup>), justificando la mayor discrepancia entre el tamaño de  $\text{Sn}^{4+}$  y los pequeños cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en los sitios A.

### III.3.2.2. Propiedades magnéticas

Los datos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, representados en la Figura III.42a, muestran un aumento brusco de la susceptibilidad entorno a 10 K, característico de un orden ferromagnético espontáneo. Por encima de la temperatura de Curie, la inversa de la susceptibilidad presenta una dependencia lineal con la temperatura, ajustándose bien a la ley de Curie-Weiss (insertado en la Figura III.42). La constante de Curie es aproximadamente  $\sim 1.26 \text{ (K} \cdot \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1})$ , que corresponde a un momento magnético efectivo de  $2.06 \mu_B/\text{f.u.}$ , próximo al valor del momento magnético efectivo teórico,  $1.73 \mu_B/\text{f.u.}$  El valor positivo de la temperatura de Weiss,  $\theta_{\text{Weiss}} = 8 \text{ K}$ , sugiere que en el compuesto  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$  predominan las interacciones ferromagnéticas.

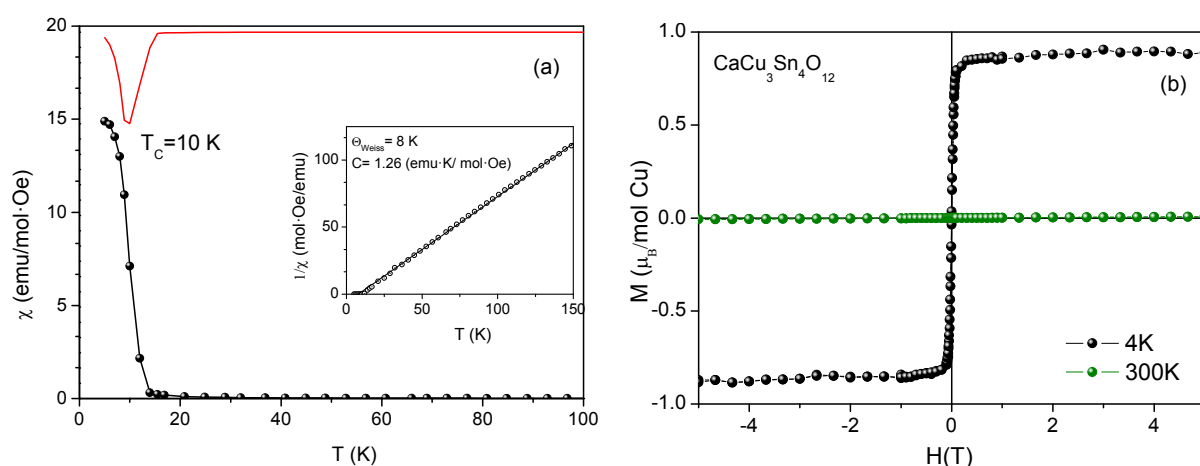


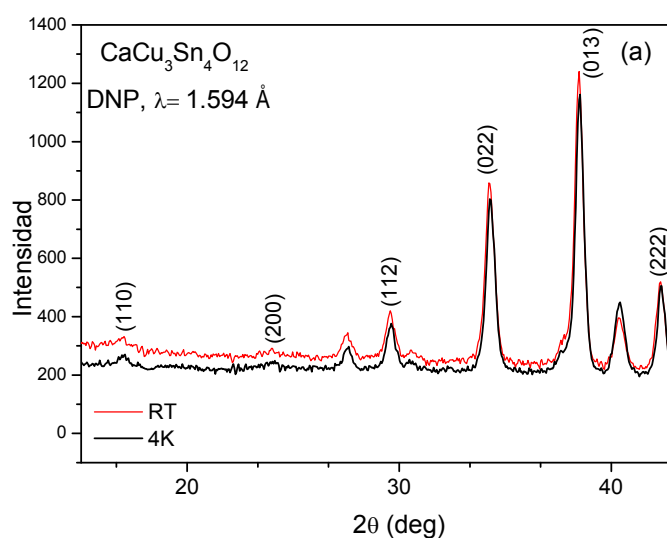
Figura III.42. (a) Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$  medido a 0.1 T. La curva superior muestra la primera derivada de la curva de susceptibilidad, a partir de la cual se estima  $T_C$ . La gráfica interior representa la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Se muestra el ajuste a la ley de Curie-Weiss de la parte paramagnética. (b) Magnetización en función del campo magnético aplicado a 4K y 300K (derecha).

Las curvas de magnetización frente al campo magnético, medidas a 4 y 300 K, se muestran en la Figura III.42b. La forma de la curva a 4K es típica de un material ferromagnético, donde la aplicación de un pequeño campo magnético produce la saturación de la magnetización; no se observa histéresis. El valor observado de la magnetización,  $M_s = 0.89 \mu_B/\text{mol Cu}$  concuerda con el valor estimado,  $M_s = 1.0 \mu_B/\text{mol Cu}$ , calculado sólo teniendo en cuenta el alineamiento de los cationes  $\text{Cu}^{2+}$ , pues el  $\text{Sn}^{4+}$  es un catión no magnético. A 300 K, no se observa magnetización, ya que la  $T_C$  es inferior a la temperatura ambiente.

### III.4.2.3. Estructura magnética

La determinación de la estructura magnética a temperaturas inferiores a  $T_C$  se ha realizado mediante el análisis Rietveld de los datos de difracción de neutrones en el intervalo  $2\theta = 10-70^\circ$ , donde las reflexiones magnéticas son más notables, pues la magnitud del momento magnético ordenado está justo en el límite de detección de los neutrones y no es posible realizar el refinamiento de la estructura magnética en todo el rango  $2\theta$ . Dado que no hay reflexiones adicionales fuera de las posiciones cristalográficas de Bragg, la estructura magnética se define por el vector de propagación  $k=0$ . Con respecto al diagrama a temperatura ambiente, se observa una reducción del fondo a bajos ángulos (Figura III.43a). La

dispersión incoherente a temperatura ambiente, debido a los momentos magnéticos aleatorios de los cationes  $\text{Cu}^{2+}$ , disminuye a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie una vez que los momentos magnéticos están ordenados. En un segundo paso, se fijó el valor del momento magnético del  $\text{Cu}^{2+}$ , que es el único ion magnético en este compuesto, y se refinó todo el rango  $2\theta$  para obtener los parámetros cristalográficos a 4 K; el refinamiento Rietveld muestra un excelente acuerdo entre perfiles observados y calculados (Figura III.43b). La estructura magnética se puede describir como el acoplamiento paralelo de los momentos magnéticos de los átomos de  $\text{Cu}^{2+}$ ; la estructura magnética ha sido modelada con los espines de los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  paralelos al eje  $c$  (Figura III.44). A pesar de que las intensidades individuales de las reflexiones con contribución magnética (principalmente las reflexiones [110] y [200]) muestran un cambio muy sutil, después del refinamiento los momentos magnéticos del Cu, definidos en la estructura magnética, convergen a un valor de  $0.5(3) \mu_B$  a 4 K, con un factor de discrepancia razonable de  $R = 9.16\%$ . Las Tablas III.15 y III.16 contienen los parámetros refinados. No hay evolución sustancial de los parámetros atómicos a temperatura ambiente y a 4 K, la estructura cristalina permanece básicamente inalterada, a excepción de la esperada contracción de la celdilla unidad de  $7.64535(6) \text{ \AA}$  a  $7.63882(7) \text{ \AA}$  debido a un acortamiento proporcional de los enlaces Ca-O, Cu-O y Sn-O. Tampoco se observa ningún cambio apreciable en el ángulo de inclinación de los octaedros Sn-O-Sn en el enfriamiento.



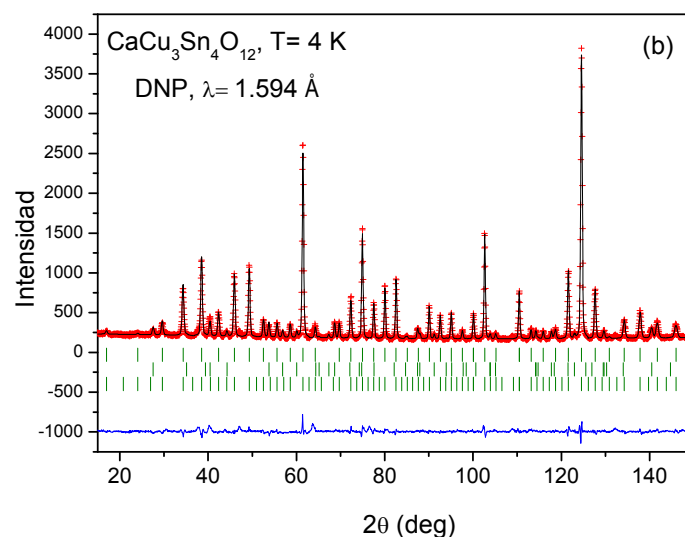


Figura III.43. (a) Región de bajos ángulos de los diagramas de DNP a 4K y a temperatura ambiente. El orden magnético da lugar a la reducción del fondo. (b) Refinamientos Rietveld de la estructura de  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$  a partir de los datos obtenidos en el difractómetro D2B (ILL) a 4 K. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg correspondientes a la estructura cristalográfica (primera fila líneas verdes), a la impureza  $\text{SnO}_2$  (segunda fila de líneas verdes) y a la estructura magnética.

El mecanismo de interacción magnética que da lugar al ferromagnetismo en este compuesto tiene lugar a través de una interacción directa entre los espines de Cu, a pesar de que las distancias de enlace Cu-Cu observadas son relativamente largas, en torno a  $3.82 \text{ \AA}$ <sup>11,12,13</sup>. El mecanismo de superintercambio vía Cu-O-Cu parece no ser posible, pues esto involucra, bien (i) una distancia de enlace Cu-O corta y otra media ( $1.975$  y  $2.904 \text{ \AA}$ ) con un ángulo de enlace de  $101.4^\circ$  o bien (ii) una distancia Cu-O media y otra larga ( $2.904$  y  $3.435 \text{ \AA}$ ) con un ángulo de enlace de  $73^\circ$ ; esto daría lugar a interacciones magnéticas extremadamente débiles. El mecanismo de interacción directa es, por tanto, el único mecanismo posible para explicar el ferromagnetismo por debajo de  $10 \text{ K}$  en el compuesto  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ . Los cálculos *ab initio*<sup>11</sup> no sólo confirman que el estado ferromagnético es más estable que el antiferromagnético por una diferencia de  $7.1 \text{ eV}$ , sino que además, se obtiene un momento magnético calculado en las posiciones del Cu de  $0.61 \mu_B$ , muy próximo al valor experimental obtenido por DNP. El correspondiente momento obtenido en el plano  $\text{CuO}_4$  es de  $0.96 \mu_B$  confirmando que los efectos de covalencia pueden provocar la deslocalización de una parte substancial del momento; por tanto se confirma un estado de espín  $S=1/2$  para el  $\text{Cu}^{2+}$ .

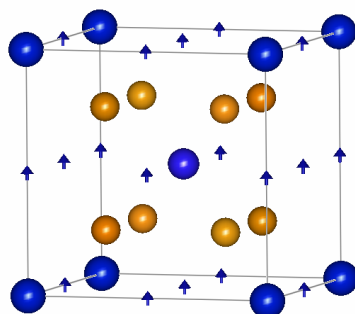


Figura III.44. Esquema de la estructura magnética del compuesto  $CaCu_3Sn_4O_{12}$ .

### III.4.3. Conclusiones

En la perovskita  $CaCu_3Sn_4O_{12}$ , donde la subred A es la única responsable de las propiedades magnéticas, se ha confirmado por DNP la presencia de ferromagnetismo. De las medidas de magnetización se obtiene un momento magnético efectivo de  $2.06 \mu_B$  por ion Cu en la región paramagnética, con una saturación de  $0.89 \mu_B$  por Cu en la zona ferromagnética. El refinamiento de la estructura magnética a partir de los datos de DNP a 4 K corrobora el acoplamiento ferromagnético de los espines del Cu en la subred A; el valor obtenido para el momento magnético, de  $0.5(3) \mu_B$ , justo en el límite de detección de los neutrones, es más pequeño de lo esperado, probablemente debido a efectos de covalencia. Estos resultados demuestran que el compuesto es ferromagnético, y que el orden magnético es debido a las interacciones de intercambio directo entre los átomos de Cu.

- <sup>1</sup> J. Chenavas et al., **J. Solid State Chem.** 14, 25 (1975)
- <sup>2</sup> Z. Zeng, M. Greenblatt, M. A. Subramanian, M. Croft, **Phys. Rev. Lett.** 82, 3164 (1999)
- <sup>3</sup> J. Sánchez-Benítez J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, A. de Andrés y M. T. Fernández-Díaz, **Inorganic Chemistry** 49, 5679 (2010)
- <sup>4</sup> J. A. Alonso, J. Sánchez-Benítez, A. de Andrés, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais y J. L. Martínez, **Appl. Phys. Lett.** 83, 2623 (2003)
- <sup>5</sup> A. Deschanvres, B. Raveau y F. Tollemer, **Bull. Soc. Chim. Fr.** 40, 77 (1967)
- <sup>6</sup> B. Bochu, M.N. Deschizeaux, J.C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas and M. Marezio, **J. Solid State Chem.** 29, 29 (1979)
- <sup>7</sup> M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner and A.W. Sleight, **J.Solid State Chem.** 151, 323 (2000)
- <sup>8</sup> M. Labeau, B. Bochu, J.C. Jourbert and J. Chenavas, **J. Solid State Chem.** 33, 257 (1980)
- <sup>9</sup> M. A. Subramanian, A. P. Ramirez y W. J. Marshall **Phys. Rev. Lett.** 82, 1558 (1999)
- <sup>10</sup> F. Mizuno, H. Masuda, I. Hirabayashi, S. Tanaka, M. Hasegawa y U. Mizutani, **Nature** 345, 788 (1990)
- <sup>11</sup> H. Shiraki, T. Saito, T. Yamada, M. Tsujimoto, M. Azuma, H. Kurata, S. Isoda, M. Takano y Y. Shimakawa, **Phys. Rev. B** 76,140403 (2007)
- <sup>12</sup> H. Shiraki, T. Saito y Y. Shimakawa, **Chem. Mater.** 20, 7077 (2008)
- <sup>13</sup> Y. Shimakawa, H. Shiraki y T. Saito, **J. Phys. Soc. Jpn.** 77, 113702 (2008)
- <sup>14</sup> H. M. Rietveld, **J. Appl. Crystallogr.** 2, 65 (1969)
- <sup>15</sup> Rodríguez-Carvajal, **J. Physica B** 192, 55 (1993)
- <sup>16</sup> H. Falcón, J. Sánchez-Benítez, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, K. Krezhov, I. Spirov y T. Ruskov, **J. Phys. Condens. Matter.** 19, 356209 (2007)
- <sup>17</sup> J.B. Goodenough, **Phys. Rev. B** 100, 564 (1955)
- <sup>18</sup> J. Sánchez-Benítez, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martínez, A. de Andrés y M.T. Fernández-Díaz, **Chem. Mater.** 15, 2193 (2003)
- <sup>19</sup> J. Sánchez-Benítez, A. de Andrés, M. García Hernández, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, **Mater. Sci. Eng. B** 126, 262 (2006).
- <sup>20</sup> J. Sánchez-Benítez, M. J. Martínez-Lope y J. A. Alonso, **J. Appl. Phys.** 107, 103904 (2010)
- <sup>21</sup> J.B. Torrance et al., **Phys. Rev. B** 45, 8029 (1992)
- <sup>22</sup> M.Marezio, J.P.Perreika, P.D.Dernier, **Acta Cryst. B** 26, 2008 (1970)



- <sup>23</sup> J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais y M.T. Fernández-Díaz, **Inorg. Chem** 39, 917 (2000)
- <sup>24</sup> T. Saito, W. Chen, M. Mizumaki, P. Attfield y Y. Shimakawa, **Phys. Rev. B.** 82, 024426 (2010).
- <sup>25</sup> I. D. Brown “Structure and Bonding in Crystals” *Eds O’Keefe M and Navrotsky A* (Academic Press, New York) Vol 2 p 1-30 (1981)
- <sup>26</sup> R. D. Shannon, **Acta Crystallogr. Sect. A** 32, 751 (1976)
- <sup>27</sup> G. Kresse, J. Furthmüller, **Phys. Rev. B** 50, 11169 (1996)
- <sup>28</sup> P. E. Blöchl, **Phys. Rev. B** 50, 17953 (1994)
- <sup>29</sup> G. Kresse, D. Joubert, **Phys. Rev. B** 59, 1758 (1999)
- <sup>30</sup> J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, **Phys. Rev Lett.** 77, 3865 (1996)
- <sup>31</sup> H. J. Monkhorst, J.D. Pack, **Phys. Rev. B** 13, 5188 (1976).
- <sup>32</sup> M.E. Arroyo-de-Dompablo, A. Morales-García, M. Taravillo, **J. Chem. Phys.**, 135, 054503 (2011)
- <sup>33</sup> R. Weht, W. E. Pickett, **Phys. Rev. B** 65, 014415 (2011)
- <sup>34</sup> X. J. Liu, H. P. Xiang, P. Cai, X. F. Hao, Z. J. Wu y J. Meng, **J. Mater. Chem.** 16, 4243 (2006)
- <sup>35</sup> J. Sánchez-Benítez, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, **Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.** 63b, 1 (2008)



## **CAPÍTULO IV. Perovskitas dobles tipo $A_2B\text{IrO}_6$**



## IV.1. MOTIVACIÓN

En los últimos años, el estudio de óxidos basados en iridio ha atraído la atención de la comunidad científica, en el campo de Ciencia de Materiales, debido a la amplia variedad de estructuras, y atractivas propiedades magnéticas y electrónicas que ofrecen estos materiales<sup>1</sup>. Esto es principalmente debido a que los compuestos con elementos  $4d$  y particularmente  $5d$ , presentan estructuras electrónicas inusuales como consecuencia de su característico acoplamiento spin-órbita<sup>2</sup>. Los orbitales  $4d$  y  $5d$ , especialmente en óxidos laminares como  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ ,<sup>3</sup> y  $\text{NaIrO}_3$ <sup>4</sup> presentan mayor extensión espacial que los orbitales  $3d$ , y por tanto, las interacciones tipo Coulomb son más débiles, dando lugar a un mayor desdoblamiento del campo del cristal y aumentando las distorsiones de red.

En las estructuras tipo perovskita, donde los metales de transición  $4d$  y  $5d$  están situados en los sitios octaédricos, se han de considerar dos efectos: el desdoblamiento debido al campo del cristal y el acoplamiento spin-órbita. En ausencia de acoplamiento spin-órbita, las interacciones coulombianas son del mismo orden que el ancho de banda, sin embargo, cuando el acoplamiento spin-órbita es grande, la energía del acoplamiento es del orden a la correspondiente a la de las interacciones de Coulomb, y la escala relativa de energía se ve modificada; en este caso, se espera que aparezcan nuevas fases con estructuras electrónicas poco frecuentes. Las perovskitas de iridio muestran una amplia variedad de propiedades, desde conductividad eléctrica y paramagnetismo de Pauli en el compuesto  $\text{SrIrO}_3$ <sup>5,6</sup> hasta ferromagnetismo débil, magnetismo orbital y efectos de acoplamiento espín-órbita en  $\text{BaIrO}_3$ .<sup>7,8,9</sup> Además, la introducción de cationes magnéticos  $3d$  en la subred B de dobles perovskitas puede dar lugar a nuevas e interesantes propiedades.

Las dobles perovskitas con estequiometría  $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$  ( $B$ = metales de transición  $3d$ ;  $B'$ = metales de transición  $4d$  o  $5d$  o elementos del bloque  $p$ : Mo, Re, W, U, Sb, Te, Ru) han sido extensamente estudiadas debido a sus interesantes propiedades físicas, como magnetorresistencia colosal en sistemas semimetálicos o *half-metal* ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ )<sup>10</sup> u orden magnético a temperaturas superiores a la temperatura ambiente ( $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ ).<sup>11,12</sup> Sin embargo, los óxidos de iridio con estructura tipo perovskita han sido menos explorados a pesar de su prometedor potencial. El iridio se presenta comúnmente como  $\text{Ir}^{4+}$ , sin embargo, se ha descrito  $\text{Ir}^{3+}$  en la posición octaédrica de la perovskita en dobles perovskitas como  $\text{Sr}_2\text{TaIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{NbIrO}_6$ ,<sup>13</sup> además, se pueden obtener

estados de oxidación superiores,  $\text{Ir}^{5+}$  e  $\text{Ir}^{6+}$ , en condiciones de alta presión de oxígeno. La estabilización de  $\text{Ir}^{5+}$  e  $\text{Ir}^{6+}$  es especialmente interesante ya que los enlaces  $\text{Ir}^{5+}\text{-O}$  e  $\text{Ir}^{6+}\text{-O}$  se encuentran entre los enlaces químicos más fuertes en una red de oxígenos. La covalencia de estos enlaces está relacionada con los valores de la temperatura de orden magnético. De hecho, se ha obtenido a partir de cálculos teóricos la temperatura de Curie más alta en compuestos *half-metal*, en el caso de la perovskita de  $\text{Sr}_2\text{CrIrO}_6$ .<sup>14</sup> También se ha observado que el acoplamiento spin-órbita juega un papel importante en las interacciones magnéticas a alta temperatura, en el caso de este compuesto teórico y en otros anteriormente sintetizados, como  $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ .<sup>15</sup>

En este apartado de la Tesis nos hemos propuesto explorar nuevas composiciones de dobles perovskitas conteniendo iridio; preparar nuevas fases con la mayor pureza posible y caracterizarlas de la forma más completa recurriendo a las técnicas experimentales que se encuentran a nuestra disposición, en particular difracción de rayos x, difracción de neutrones, medidas magnéticas y eléctricas y espectroscopía de absorción de rayos x. De esta manera hemos identificado un buen número de nuevos compuestos que contienen iridio en los estados de oxidación tetravalente, pentavalente y hexavalente.

## **IV.2. PEROVSKITAS $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$ M= Ca, Mg, Zn, Ni**

### **IV.2.1. Síntesis de los materiales $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$ M= Ca, Mg, Zn, Ni**

Las muestras  $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$  se han preparado partiendo de precursores muy reactivos obtenidos por el método de los citratos, que se basa en procesos sintéticos por vía húmeda y da lugar a materiales muy homogéneos con pequeño tamaño de partícula. Para ello se utilizaron como reactivos de partida:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{IrO}_2$  y  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  o  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se procedió tal y como se detalla en el apartado II.1.2 (métodos experimentales). El iridio se añadió en forma de  $\text{IrO}_2$ , que no se disuelve, sino que se queda en suspensión en la disolución acuosa de ácido cítrico; esto no fue óbice para obtener muestras de gran homogeneidad en que el iridio se encuentra totalmente incorporado en las estructuras de doble perovskita.

A continuación, fueron necesarios tratamientos térmicos en atmósfera oxidante para estabilizar estos óxidos que contienen  $\text{Ir}^{6+}$ . En todos los casos, los precursores obtenidos se molieron y se trataron en flujo de  $\text{O}_2$  a 800 °C durante 12 h en el caso de las muestras de

$\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$  y a una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  durante 12 h para los compuestos de Ni y Zn. Los productos obtenidos, tras ser molidos, se sometieron a un tratamiento térmico bajo presión de oxígeno de 200 bares y  $950^\circ\text{C}$  durante 12 h para el  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$ ,  $800^\circ\text{C}$  y 36 h para el  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$  y  $900^\circ\text{C}$  y 48 h para  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$ . El progreso de la reacción fue monitorizado mediante difracción de rayos x (DRX), utilizando para ello un difractómetro Bruker-AXS D8 (40 kV, 30 mA), controlado por el software DIFFRAC<sup>PLUS</sup>, con geometría Bragg-Brentano ( $\text{Cu K}\alpha$   $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) y un detector PSD (Position Sensitive Detector). Los datos de difracción de neutrones (DNP) se recogieron en los difractómetros D2B (adquisición de temperatura ambiente) y D1B (adquisición secuencial en el rango 2-100 K) del ILL.

Las propiedades magnéticas se realizaron en un magnetómetro SQUID; la susceptibilidad se midió sin campo (zero field cooling) y con campo (field cooling) en el rango de temperatura 5-400 K bajo un campo de 0.1 T. Las medidas de magnetización frente al campo magnético aplicado se llevaron a cabo de -5 a 5 T a 300 y 4 K.

Las medidas de espectroscopía de absorción de rayos x (XANES) se realizaron simultáneamente en modo de fluorescencia y transmisión en la línea X-19A de Brookhaven National Synchrotron Light Source.

#### IV.2.2. Resultados de las muestras $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$ $\text{M} = \text{Ca, Mg}$

Las perovskitas dobles  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$  fueron previamente sintetizadas por Demazeau *et al.*<sup>16</sup> la estructura cristalina fue descrita con simetría monoclinica y cúbica, respectivamente, a partir de los datos obtenidos por DRX. A continuación, se va a presentar un estudio cristalográfico y magnético de las muestras con los siguientes objetivos: i) revisar las estructuras cristalográficas de ambas perovskitas por DNP, demostrando que ambos compuestos cristalizan en el grupo espacial  $P2_1/n$ , ii) describir el comportamiento magnético y la estructura magnética a baja temperatura, y iii) exponer los resultados obtenidos por absorción de rayos x, que darán una idea de los estados de oxidación de los cationes Ir.

##### IV.2.2.1. Estructura cristalográfica

Los productos de reacción se obtuvieron como polvos policristalinos bien cristalizados, de color negro. Los diagramas de DRX, mostrados en la Figura IV.1, son característicos de

una estructura tipo perovskita, con reflexiones de superestructura correspondientes al orden 1:1 de los cationes  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Ir}^{6+}$  en la subred B. Ambos diagramas se indexaron en el grupo espacial  $P2_1/n$  (no.14), con parámetros de celda vinculados con  $a_0$  (perovskita cúbica ideal  $a_0=3.8\text{\AA}$ ) según la siguiente relación:  $a\approx\sqrt{2}a_0$ ,  $b\approx\sqrt{2}a_0$  and  $c\approx 2a_0$ ,  $\beta\approx 90^\circ$ .

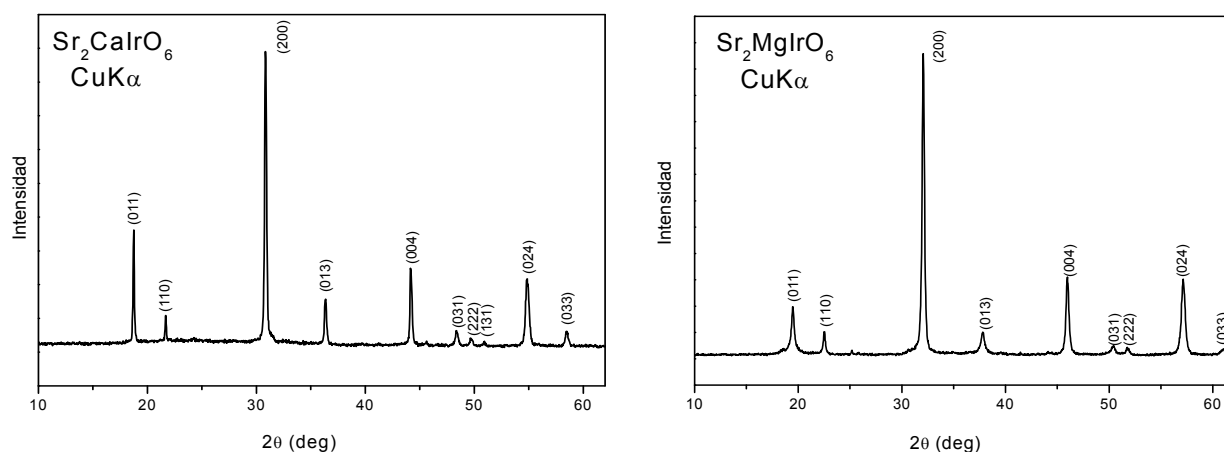


Figura IV.1. Diagramas de DRX de los compuestos  $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$  M= Ca, Mg.

El refinamiento estructural se llevó a cabo a partir de datos de DNP recogidos en el instrumento D2B (ILL) usando el siguiente modelo: grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$  (no. 14) con los átomos de Sr situados en las posiciones  $4e$  ( $x$  y  $z$ ), Ca/Mg en las posiciones  $2d$  ( $\frac{1}{2}$  0 0), Ir en las  $2c$  ( $\frac{1}{2}$  0  $\frac{1}{2}$ ) y los O en los sitios  $4e$  ( $x$  y  $z$ ). Como se puede observar en la Figura IV.2, el resultado del análisis Rietveld muestra el buen acuerdo entre los perfiles calculado y observado. En este primer modelo los cationes Ca/Mg e Ir se sitúan en las posiciones B con ordenamiento tipo NaCl. En un segundo paso, se refinó la ocupación de los cationes situados en la posición B, permitiendo que algunos átomos de  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  se introdujeran en las posiciones del  $\text{Ir}^{6+}$  y viceversa. El grado de desorden obtenido es del 5% para el compuesto M= Ca y del 20% para M=Mg. El contenido de oxígenos también se examinó, y como resultado del refinamiento del factor de ocupación, se obtuvo una estequiometría completa de la muestra de  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$ , y presencia de vacantes en la muestra de  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_{6-\delta}$  ( $\delta=0.11$ ) en las posiciones O2; el resto de las posiciones de los oxígenos convergían en valores ligeramente superiores a 1 y por tanto, se fijaron a la unidad. La Tabla IV.1 muestra los parámetros atómicos más importantes del refinamiento estructural y las distancias y ángulos de enlace más importantes se incluyen en la Tabla IV.2.



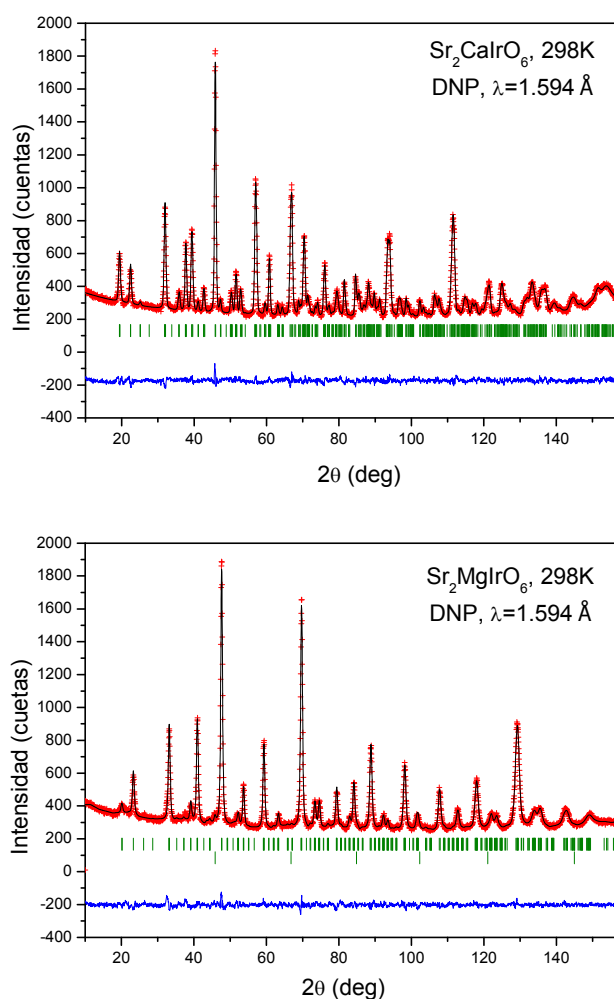


Figura IV.2. Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos  $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$   $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$  a partir de los datos obtenidos en el difractómetro D2B (ILL) a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg (líneas verdes). En el compuesto  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$  la segunda fila de reflexiones corresponde al vanadio del portamuestras.

En el compuesto  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$ , el menor tamaño del  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{VI}} = 0.72 \text{ \AA}$ ) respecto al radio iónico del  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{VI}} = 1.00 \text{ \AA}$ ), correspondientes a los factores de tolerancia  $t_{\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6} = 0.92$  y  $t_{\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6} = 0.98$ , podría dar lugar a una estructura con una simetría mayor (tetragonal o cúbica) a temperatura ambiente. A pesar de que el refinamiento Rietveld usando una simetría tetragonal (grupo espacial  $I4/m$ ), con los átomos de Sr situados en las posiciones  $4d (0 \frac{1}{2} \frac{1}{4})$ , Mg en  $2a (0 0 0)$ , Ir en  $2b (0 0 \frac{1}{2})$ , y los átomos de O en los sitios  $4e (0 0 z)$  y  $8h (x y 0)$ , muestra un acuerdo razonable entre el perfil experimental y el calculado, se puede observar a altos ángulos (Figura IV.3) la presencia de reflexiones no justificadas con este modelo. Además, las intensidades de las reflexiones se ajustan peor. Este hecho confirma que la perovskita  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$  cristaliza en el grupo espacial  $P2_1/n$ .

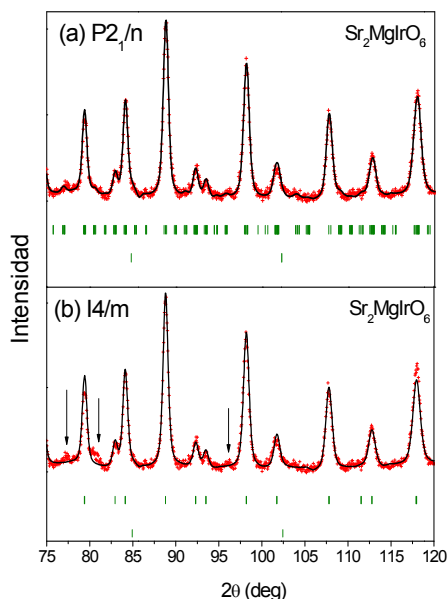


Figura IV.3. Comparación del difractograma de DNP del compuesto  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$  (a) refinado en el grupo espacial  $P2_1/n$ , y (b) refinado en el grupo espacial  $I4/m$ . Las flechas indican las reflexiones no justificadas en la simetría tetragonal.

Los parámetros de red, mostrados en la Tabla IV.1, están directamente correlacionados con el tamaño de los cationes alcalinotérreos, como se observa en los volúmenes de la celda unidad:  $V = 274.24(2)$  y  $245.75(5) \text{ \AA}^3$  para  $M = \text{Ca}$  y  $\text{Mg}$ , respectivamente. De la misma manera, la distorsión monoclinica de la celda unidad de la perovskita  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  es más evidente que en el caso del compuesto  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$ , con ángulos  $\beta$  de  $89.7208(2)^\circ$  y  $89.906(1)^\circ$  respectivamente. En ambos casos este ángulo es muy próximo a  $90^\circ$  y los parámetros de celda  $a$  y  $b$  son similares entre sí, lo que indica una simetría pseudo-tetragonal. La Figura IV.4 ilustra un esquema de las estructuras de ambos compuestos.

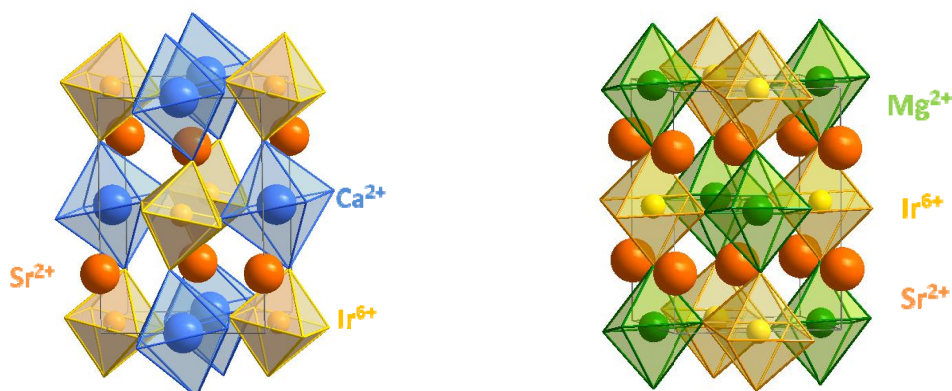


Figura IV.4. Vista esquemática de las estructuras de los compuestos  $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$   $M = \text{Ca}, \text{Mg}$ .

En el poliedro  $\text{SrO}_{12}$  del óxido  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$ , considerando únicamente las distancias inferiores a 2.83 Å, la coordinación efectiva de los cationes  $\text{Sr}^{2+}$  queda reducida a ocho oxígenos, el mismo entorno que en el caso del compuesto  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$ . Las distancias de enlace promedio  $\langle\text{Sr}-\text{O}\rangle$  son 2.694(5) Å y 2.716(20) Å para  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$ , respectivamente; valores muy similares al esperado de la suma de radios iónicos de Shannon<sup>17</sup>: 2.68 Å para el par  $^{\text{VIII}}\text{Sr}^{2+}$  (1.26 Å) y  $^{\text{VI}}\text{O}^{2-}$  (1.42 Å). Las distancias interatómicas promedio en los poliedros  $(\text{Ca}/\text{Mg})\text{O}_6$  (2.251(4) Å y 2.014(13) Å) son ligeramente inferiores a las calculadas a partir de la suma de radios iónicos de Shannon: 2.40 Å y 2.12 Å ( $^{\text{VI}}\text{Ca}^{2+}$ : 1.00Å,  $^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+}$ : 0.72Å y  $^{\text{VI}}\text{O}^{2-}$ : 1.40 Å), indicando que los cationes  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  sufren cierta compresión estructural. Por otro lado, la distancia  $\langle\text{Ir}-\text{O}\rangle$  (1.939(9) Å) en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  es ligeramente mayor a la del compuesto descrito por Demazeau<sup>16</sup> (1.92 Å), de cuyo estudio estructural se obtiene un radio iónico para el  $\text{Ir}^{6+}$  igual a 0.52 Å. En el compuesto  $\text{M}=\text{Mg}$ , la distancia  $\langle\text{Ir}-\text{O}\rangle$  promedio (1.957(14) Å) es más larga que en el correspondiente compuesto de Ca, a pesar de que los parámetros de red son inferiores. Este hecho sugiere la presencia de cationes  $\text{Ir}^{5+}$  (0.57 Å), con mayor radio iónico que los cationes  $\text{Ir}^{6+}$ , consecuencia de la falta de estequiometría de oxígeno en el compuesto de  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_{5.89(1)}$ . Para una mejor comprensión de la variación de las distancias de enlace en los octaedros, es necesario tener en cuenta el desorden catiónico en la posición B, más pronunciado en el compuesto de Mg (~20%). Este desorden afecta a la compresión y tensión de los enlaces Mg-O e Ir-O respectivamente, debido a que la presencia de  $\text{Ir}^{6+}$  en los sitios correspondientes al  $\text{Mg}^{2+}$ , disminuye la distancia media Mg-O y viceversa. En el caso del Ca, sólo se observa un 5% de *antisite*, sin embargo, la diferencia de tamaños entre el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Ir}^{6+}$  es mayor que en el caso de Mg, y por tanto el efecto del desorden puede ser responsable de la compresión/tensión estructural que sufren de los enlaces químicos.

Dentro de cada poliedro, las tres distancias Ca/Mg-O e Ir-O son idénticas dentro de la desviación estándar, dando lugar a entornos de oxígenos regulares para los cationes  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ir}^{6+/5+}$ . Para evaluar la distorsión octaédrica se puede calcular la relación entre la distancia de enlace B-O más larga  $(d\text{B}-\text{O})_{\text{L}}$  y las más corta  $(d\text{B}-\text{O})_{\text{C}}$ . En el  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$ , los valores obtenidos son 1.002 para el  $\text{CaO}_6$  y 1.010 para el  $\text{IrO}_6$ ; en el caso del compuesto de Mg, el ratio es 1.020 para ambos octaedros. Además, los enlaces O–Ca/Mg–O y O–Ir–O son iguales dentro de cada correspondiente poliedro y próximos a 90°, por tanto, se confirma que todos los octaedros son prácticamente regulares.

Tabla IV.1. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad para los compuestos  $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$  M= Ca, Mg obtenidos del refinamiento de los datos de DNP a 298 K.

	$\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$	$\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$
a (Å)	5.7668(2)	5.5909(8)
b (Å)	5.8160(2)	5.5754(6)
c (Å)	8.1766(3)	7.8839(8)
$\beta$ (°)	89.7208(2)	89.906(1)
V (Å <sup>3</sup> )	274.24(2)	245.75(5)
<b>Sr 4e (x y z)</b>		
x	0.9932(6)	1.005(3)
y	0.0367(3)	-0.004(3)
z	0.2492(5)	0.249(2)
B (Å <sup>2</sup> )	0.798(6)	1.15(2)
<b>(Ca/Mg) 2d (½ 0 0)</b>		
Occ. (CaMg/Ir) <sub>2d</sub>	0.95(2)/0.05(2)	0.796/0.204
B (Å <sup>2</sup> )	0.89(1)	0.47(2)
<b>Ir 2c (½ 0 ½)</b>		
Occ (Ir/Ca-Mg) <sub>2c</sub>	0.95(2)/0.05(2)	0.796/0.204
B (Å <sup>2</sup> )	0.208(6)	0.47(2)
<b>O1 4e (x y z)</b>		
x	0.0712(5)	0.023(1)
y	0.4790(6)	0.492(3)
z	0.2299(4)	0.246(2)
B (Å <sup>2</sup> )	0.89(1)	0.61(8)
<b>O2 4e (x y z)</b>		
x	0.7310(6)	0.752(2)
y	0.3073(5)	0.252(3)
z	0.0380(5)	0.018(2)
Occ (O2)		0.947(6)
B(Å) <sup>2</sup>	0.88(1)	1.16(8)
<b>O3 4e (x y z)</b>		
x	0.1908(6)	0.217(2)
y	0.02291(7)	0.226(3)
z	0.9589(4)	0.969(1)
B (Å <sup>2</sup> )	0.85(1)	1.47(9)
<b>Factores de acuerdo</b>		
$\chi^2$	1.66	1.55
Rp (%)	2.58	2.31
Rwp (%)	3.21	2.96
Rexp (%)	2.50	2.38
R <sub>i</sub> (%)	3.92	1.90

Tabla IV.2. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para de los compuestos  $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$  M= Ca, Mg obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 K.

Sr <sub>2</sub> CaIrO <sub>6</sub>		Sr <sub>2</sub> MgIrO <sub>6</sub>	
poliedros SrO <sub>8</sub>			
Sr-O1	2.616(4)	Sr-O1	2.81(2)
Sr-O1	2.541(5)	Sr-O1	2.77(2)
Sr-O2	2.788(5)	Sr-O1	2.954(20)
Sr-O2	2.541(5)	Sr-O1	2.637(20)
Sr-O2	2.883(5)	Sr-O2	2.71(2)
Sr-O3	2.856(5)	Sr-O2	2.70(2)
Sr-O3	2.535(5)	Sr-O2	2.86(2)
Sr-O3	2.794(5)	Sr-O2	2.90(2)
<Sr-O>	2.694(5)	Sr-O3	2.81(2)
		Sr-O3	3.10(2)
		Sr-O3	2.46(2)
		Sr-O3	2.83(2)
		<Sr-O> <sub>8short</sub>	2.716(20)
poliedros (Ca/Mg)O <sub>6</sub>			
Ca-O1 (x2)	2.248(3)	Mg-O1 (x2)	2.009(12)
Ca -O2 (x2)	2.252(4)	Mg -O2 (x2)	1.995(14)
Ca -O3 (x2)	2.252(4)	Mg -O3 (x2)	2.038(13)
<Ca-O>	2.251(4)	<Mg-O>	2.014(13)
poliedros IrO <sub>6</sub>			
Ir-O1 (x2)	1.930(3)	Ir-O1 (x2)	1.943(12)
Ir-O2 (x2)	1.938(3)	Ir-O2 (x2)	1.963(14)
Ir-O3 (x2)	1.950(4)	Ir-O3 (x2)	1.966(15)
<Ir-O>	1.939(3)	<Ir-O>	1.957(14)
Ca -O1-Ir	156.2(1)	Mg -O1-Ir	172.0(5)
φ	11.9	φ	4.0
Ca -O2-Ir	155.6(1)	Mg -O2-Ir	171.8(6)
φ	12.2	φ	4.1
Ca -O3-Ir	153.9(1)	Mg -O3-Ir	160.9(6)
φ	13.0	φ	9.5

Con el fin de optimizar las distancias de enlace Sr-O, los octaedros  $(\text{Ca/Mg})\text{O}_6$  e  $\text{IrO}_6$  se ven forzados a inclinarse cierto ángulo, cuyo valor promedio se estima utilizando la expresión  $\phi = (180 - \omega)/2$ , donde  $\omega$  corresponde al ángulo Ca/Mg–O–Ir (Tabla IV.2). La estructura de estos compuestos contiene octaedros alternos de  $(\text{Ca/Mg})\text{O}_6$  e  $\text{IrO}_6$  (sin tener en cuenta el desorden catiónico ó *antisite*) inclinados en anti fase a lo largo de las direcciones (100) y (010) de la celda pseudocúbica e inclinados en fase a largo de la dirección (001) (Figura IV.5). El sistema de inclinación corresponde a la notación de Glazer  $a^-a^-c^+$ , que según Woodward<sup>18</sup> pertenece a estructuras tipo perovskita con orden 1:1 en la posición B y simetría monoclinica (grupo espacial  $P2_1/n$ ).

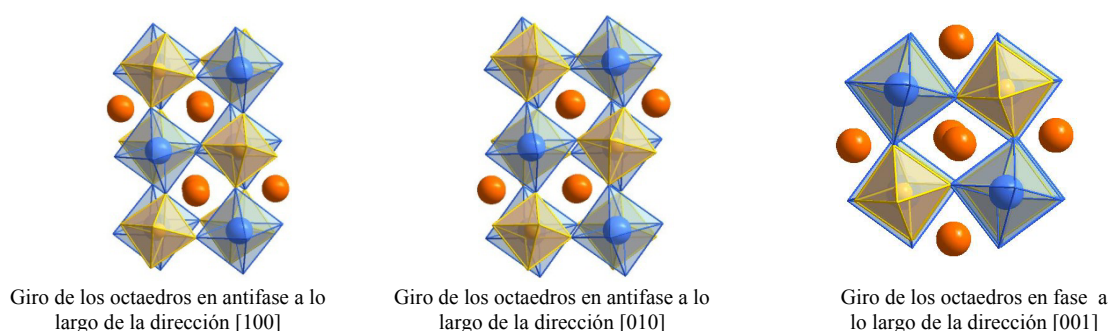


Figura IV.5. Esquema del sistema de giro de los octaedros  $a^-a^-c^+$  de perovskitas dobles con grupo espacial  $P2_1/n$ .

#### IV.2.2.2. Propiedades magnéticas

En la gráfica de la evolución térmica de la susceptibilidad magnética de las muestras  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$  (Figura IV.6), se observa una transición desde un estado paramagnético a alta temperatura a un estado antiferromagnéticamente ordenado a baja temperatura. La temperatura de Néel a la que ocurre la transición es de 58 y 72 K para las muestras de Ca y Mg, respectivamente. En la región paramagnética, la curva de la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura sigue la ley de Curie-Weiss en ambos casos. La constante de Curie,  $C$ , y la temperatura de Weiss,  $\theta_W$ , obtenidos del ajuste, se muestran en la gráfica inserta en la Figura IV.6. Los valores negativos de  $\theta_W$  ( $\theta_{W(\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6)} = -382$  K y  $\theta_{W(\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6)} = -485$  K) sugieren que las interacciones magnéticas predominantes son de carácter antiferromagnético. El momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ),  $3.49 \mu_B$  y  $2.21 \mu_B$  para  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$  respectivamente, obtenido a partir de la constante de Curie, indica la presencia de iridio con menor estado de oxidación en el compuesto de Mg. Dado que los momentos efectivos del  $\text{Ir}^{6+}$ , obtenidos experimentalmente, son muy próximos al valor “*spin-*

only” ( $S=3/2$   $\mu_{cal}= 3.87 \mu_B$ ), en el compuesto  $Sr_2CaIrO_6$  no se observa el acoplamiento espín-órbita característico de los metales de transición  $5d$ . En el  $Sr_2MgIrO_6$ , la discrepancia entre el momento experimental y calculado es mayor, y la reducción del momento magnético se relaciona con la presencia de  $Ir^{5+}$  (este ión se ha descrito como no magnético en trabajos previos <sup>1,19,20,21,22</sup>) o con la existencia de interacciones de corto alcance en la región de alta temperatura.

La divergencia de las curvas ZFC y FC desde  $\sim 150$  K hasta bajas temperaturas es una característica típica presente en materiales frustrados geoméricamente. Este fenómeno se observa en ambos compuestos, siendo más pronunciado en el caso del  $Sr_2CaIrO_6$ , a temperaturas muy superiores a la temperatura de transición, lo que sugiere nuevamente la presencia de interacciones de corto alcance por encima de la temperatura de orden magnético. La frustración magnética está ligada a diferentes tipos de interacciones o a frustración geométrica y da lugar a comportamiento spin-glass en muchos materiales.

Las curvas de magnetización frente al campo magnético, medidas a 300 y 4 K (Figura IV.7) exhiben una respuesta prácticamente lineal sin histéresis o magnetización remanente. La forma de las curvas a 4 K es característica de un comportamiento antiferromagnético.

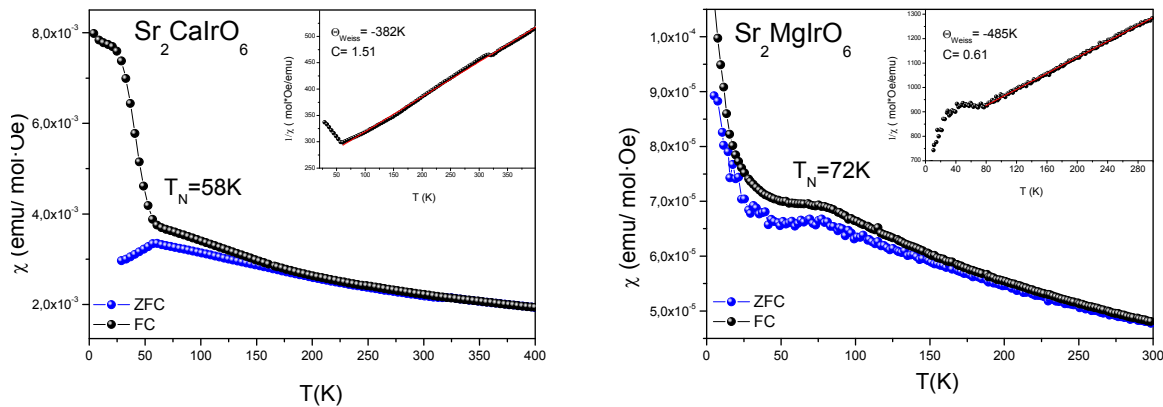


Figura IV. 6. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos  $Sr_2(M^{2+}Ir^{6+})O_6$   $M=Ca, Mg$ , medidos a 0.1T. Las gráficas insertadas corresponden a la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Se muestra el ajuste a la ley de Curie-Weiss de la parte paramagnética.

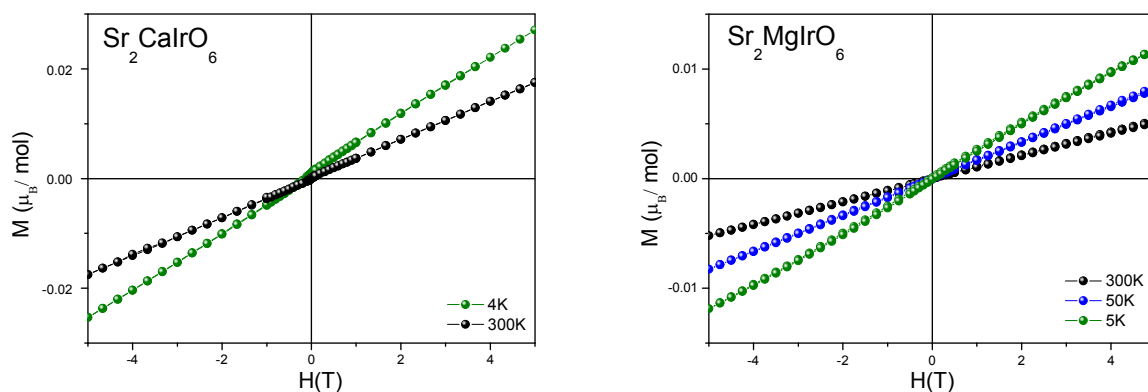


Figura IV.7. Magnetización en función del campo magnético aplicado a 4 K para los compuestos  $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$   $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$ .

#### IV.2.2.3. Estructura magnética

La estructura magnética a baja temperatura ha sido determinada a partir de los diagramas de DNP recogidos a 2 K en el instrumento D1B para las muestras  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$ . Respecto a los difractogramas medidos a temperatura ambiente, sólo el diagrama de DNP a 2 K del  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  muestra nuevas reflexiones de Bragg a bajos ángulos, indicando la existencia de orden magnético a larga distancia. A temperaturas inferiores a  $T_N$ , la presencia de estas reflexiones adicionales corresponde a la contribución magnética debido al orden antiferromagnético.

Las reflexiones magnéticas encontradas se definen con el vector de propagación  $k = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ . Tras comprobar los posibles modos magnéticos compatibles con el grupo espacial de los compuestos, el resultado que mejor se ajusta a los datos experimentales es el correspondiente al modelo en el que los dos átomos de Ir presentes en la celda unidad, Ir1 situado en la posición  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$  e Ir2 en  $(0 \frac{1}{2} 0)$ , se acoplan magnéticamente como  $m_{1x} = -m_{2x}$  y  $m_{1z} = -m_{2z}$ . Esta disposición magnética da lugar a un buen acuerdo entre las intensidades magnéticas observada y calculada. La Figura IV.8 muestra el refinamiento Rietveld final incluyendo la fase cristalográfica y magnética, con un factor de discrepancia de  $R_{\text{mag}}$  del 15%. Los componentes refinados del momento magnético a lo largo de las direcciones cristalográficas son:  $m_x = 0.4(2) \mu_B$  y  $m_z = 1.27(7) \mu_B$ , dando lugar a un momento magnético total igual a  $1.33(2) \mu_B$ . Como se muestra en la Figura IV.8, la estructura magnética consiste en planos  $[011]$  de  $\text{Ir}^{6+}$  acoplados antiferromagnéticamente, con los espines dispuestos aproximadamente a lo largo de la dirección  $c$ , e intercalados con planos de Ca. La reducción

del momento magnético con respecto al valor esperado de  $3 \mu_B$  para una configuración  $t_{2g}^3$ , está probablemente relacionado con la divergencia entre las curvas ZFC y FC, sugiriendo la presencia de irreversibilidades, frustración o congelación de los momentos magnéticos, que por tanto evitan la existencia de orden perfecto a largo alcance.

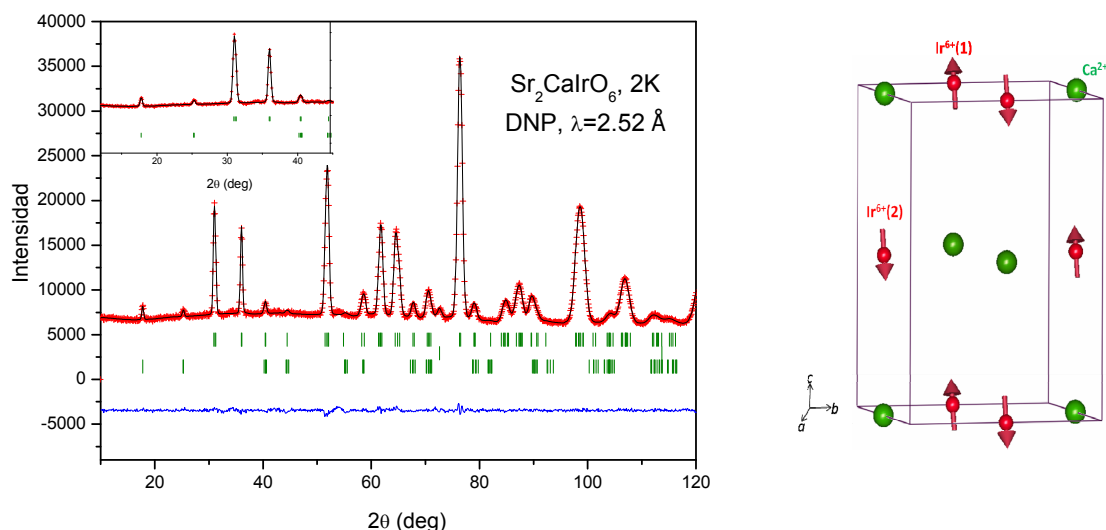


Figura IV.8. Izquierda: Refinamiento Rietveld de la estructura del compuesto  $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$   $\text{M} = \text{Ca}$ , a partir de los datos de DNP obtenidos en el difractómetro D1B (ILL) a 2 K. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg correspondientes a la estructura cristalográfica (primera fila de líneas verdes) y a la estructura magnética (segunda fila de líneas verdes). Derecha: Esquema de la estructura magnética del compuesto  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$ .

Con el fin de estudiar la dependencia de la intensidad de las reflexiones magnéticas con la temperatura, la evolución térmica de los patrones de DNP, secuencialmente adquiridos durante el calentamiento, se midieron en el rango de temperatura 2-100 K (Figura IV.9). Para el compuesto  $\text{M} = \text{Ca}$ , se observa la desaparición de las intensidades de algunas reflexiones de Bragg de bajo ángulo, especialmente las reflexiones (000) (0-10) y (-1 11) (-101), a medida que aumenta la temperatura. Estas reflexiones de origen magnético son consecuencia del acoplamiento antiferromagnético de los cationes  $\text{Ir}^{6+}$ . La temperatura de orden magnético está de acuerdo con la temperatura de Néel obtenida de las medidas magnéticas. En el óxido  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$ , no se observan diferencias entre los difractogramas de alta y baja temperatura (Figura IV.9b), por tanto, el orden magnético de largo alcance no es detectable por DNP. La razón puede estar relacionada con el pequeño valor del momento magnético, por debajo del



límite de detección de los neutrones, y también debido a la congelación de los momentos debido a los efectos de frustración mencionados anteriormente.

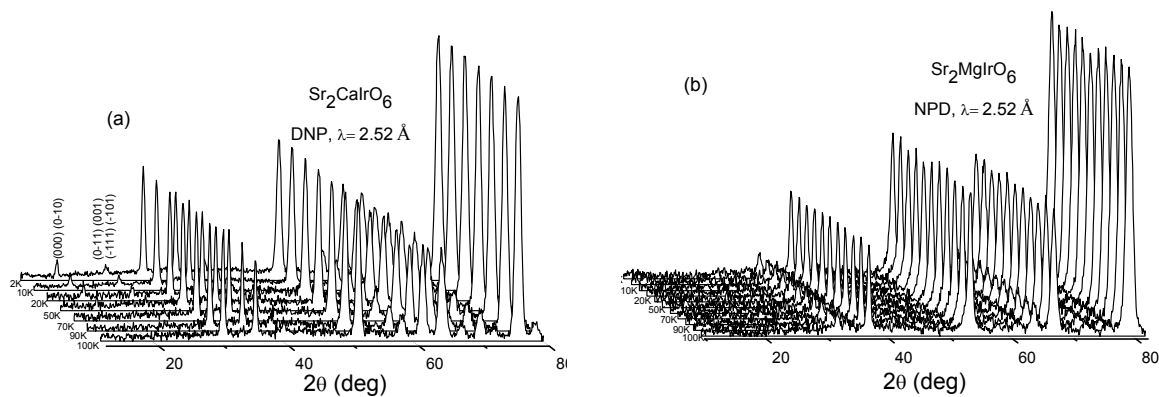


Figura IV. 9. Evolución térmica de los difractogramas de DNP de los compuestos (a)  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  y (b)  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$ .

#### IV.2.2.4. Espectroscopía de absorción de rayos-x (XANES)

Los bordes  $L_{2,3}$  de los compuestos con metales de transición presentan funciones “white lines” (WL) muy intensas debido a las transiciones dipolo en los estados  $d$  finales. La intensidad, el desplazamiento químico y la distribución espectral de las funciones WL pueden ofrecer información de la valencia/ocupación orbital-T- $d$  y de la distribución energética de estados de densidad no ocupados.<sup>23,24</sup> La Figura IV.10 muestra los bordes Ir- $L_3$  de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$  con  $\text{M}=\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ , y  $\text{Sc}$  (para comparar) junto con Ir en estado elemental e  $\text{IrO}_2$ . El área de la función WL del estándar  $\text{Ir}^{4+}$ - $\text{IrO}_2$  es mayor y su desplazamiento químico aparece a mayor energía que la correspondiente al estándar Ir-elemental. Ambas observaciones son consistentes con la mayor  $d$ -valencia/ocupación del óxido. De manera similar, en comparación con el estándar  $\text{Ir}^{4+}$ - $\text{IrO}_2$ , el espectro de  $\text{Sr}_2\text{ScIrO}_6$  presenta una mayor área de la función WL y un desplazamiento hacia mayores energías, de acuerdo con una configuración  $\text{Ir}^{5+}$ - $d^4$  ( $2-t_{2g}$  hueco). El espectro del  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  es bastante similar al del  $\text{M}=\text{Sc}$ , con un desplazamiento químico adicional hacia mayores energías y un aumento del área WL, justificando la configuración  $\text{Ir}^{6+}$ - $d^3$  ( $3-t_{2g}$  hueco) del compuesto  $\text{M}=\text{Ca}$ . En el espectro del  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$ , mostrado en la Figura IV.10, se observa un claro desplazamiento de la función WL hacia energías mayores respecto al espectro  $\text{M}=\text{Sc}$ , e inferiores a la del  $\text{M}=\text{Ca}$ ,

corroborando la valencia mixta  $\text{Ir}^{6+}-d^3$  ( $3-t_{2g}$  hueco) y  $\text{Ir}^{5+}-d^4$  ( $2-t_{2g}$  hueco) observada anteriormente para el compuesto de Mg.

El campo del cristal octaédrico en los compuestos con estructura tipo perovskita desdobra los estados T- $d$  en un sextete  $t_{2g}$  de menor energía y un cuádruplete  $e_g$  de mayor energía. Frecuentemente, en los compuestos de la serie  $5d$ , la función WL en el borde T-  $L_{2,3}$  manifiesta una estructura de función A-B debido a las transiciones dipolo en los estados finales  $t_{2g}-e_g$ . Esta tendencia se ilustra en la Figura IV.11, donde las funciones A (relacionada con  $t_{2g}$ ) y B (relacionada con  $e_g$ ) son prominentes. Además, se observa que los compuestos  $d^0$  presentan, claramente, una intensidad mayor de la función A con respecto a los compuestos  $d^1$ . Por tanto, la intensidad relativa de las funciones A y B en el espectro T-  $L_{2,3}$  puede actuar como otro indicador de la variación de las ocupaciones de los orbitales  $d$ .

La proximidad del Ca y Sc en la Tabla Periódica invita al estudio comparativo de una manera detallada de la forma del espectro Ir- $L_3$  (por ejemplo la estructura de sus funciones A-B) (Figura IV.12). En relación al espectro del compuesto  $\text{M}=\text{Ca}$ ,  $\text{Ir}^{6+}-d^3$  ( $3-t_{2g}$  hueco), se puede observar una función hombro A en la región de baja energía de la función B. Esta función A es menos intensa en el espectro del compuesto  $\text{M}=\text{Sc}$   $\text{Ir}^{5+}-d^4$  ( $2-t_{2g}$  hueco). Para hacer la comparación espectral, el espectro del Sc se ha desplazado hacia energías mayores hasta que su función B coincidiese con la del espectro de Ca. Un ajuste *spline* del espectro  $\text{M}=\text{Sc}$  desplazado se ha sustraído del espectro  $\text{M}=\text{Ca}$  y la diferencia se ha representado también en la Figura IV.12. Esta diferencia ilustra la distribución de exceso de los huecos en los estados  $t_{2g}$  en la función A del compuesto  $\text{M}=\text{Ca}$ . Por tanto, a pesar de que la pérdida de intensidad al aumentar la ocupación electrónica  $t_{2g}$  es más sutil en los compuestos de Ir de la Figura IV.12 que en los casos ilustrados en la Figura IV.11, el efecto sigue siendo apreciable.

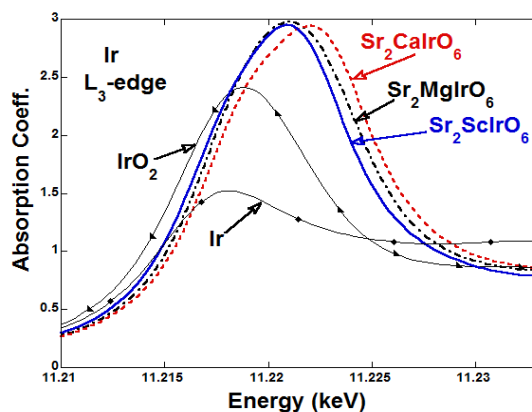


Figura IV. 10. Bordes Ir-L3 de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$   $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{y Sc}$  junto con Ir-elemental e  $\text{IrO}_2$

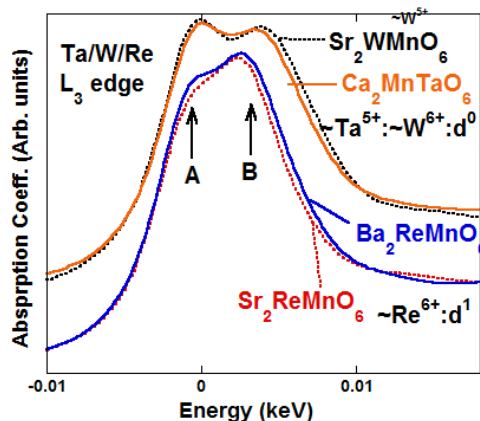


Figura IV.11. Comparación de los bordes T-L3 de la serie  $d^0/d^1$  de compuestos  $\text{Sr}_2\text{MMnO}_6$   $\text{M}=\text{Ta}, \text{W y Re}$ . Se pueden observar las bien diferenciadas funciones A y B relacionadas con transiciones en los huecos de los estados  $t_{2g}$  y  $e_g$  respectivamente.

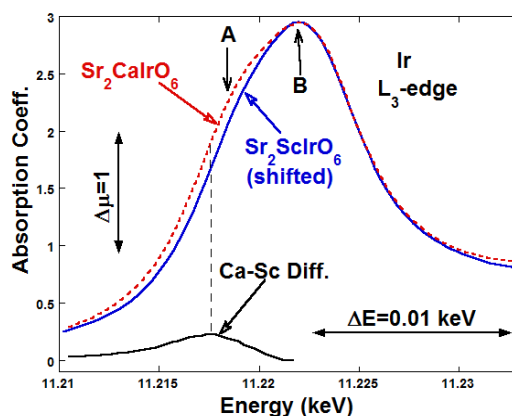


Figura IV.12. Comparación de los bordes Ir-L3 superpuestos de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{B}\text{IrO}_6$   $\text{M}=\text{Ca y Sc}$ . El espectro Sc-compuesto ha sido desplazado a una mayor energía hasta su  $e_g$ -hueco, la función B-pico coincide con el espectro de Ca

### IV.2.3. Resultados de las muestras $\text{Sr}_2(\text{M}^{2+}\text{Ir}^{6+})\text{O}_6$ M= Ni, Zn

En la literatura se han descrito perovskitas dobles con cationes iridio en la posición B, bien con  $\text{Ir}^{6+}$  y cationes alcalinotérreos divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ), como se ha estudiado en el apartado anterior, o con  $\text{Ir}^{5+}$  y metales de transición trivalentes  $\text{M}^{3+}$  (Co y Fe)<sup>20,25,26</sup> y tierras raras<sup>22</sup>. Sin embargo, las perovskitas con  $\text{Ir}^{6+}$  junto con metales de transición, combinando metales 3d-5d en posición B, están todavía poco exploradas, a pesar de que proporcionan la posibilidad de estudiar comportamientos electrónicos y magnéticos peculiares. Con este propósito, en este apartado se van a sintetizar y estudiar los nuevos óxidos  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$  (M= Zn y Ni).

#### IV.2.3.1. Estructura cristalográfica

Las perovskitas dobles  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$  se han obtenido en forma de polvos policristalinos de color negro. En la Figura IV.13, los diagramas de DRX muestran fases bien cristalizadas y libres de impurezas, con estructura tipo perovskita. A temperatura ambiente, los diagramas se han indexado con simetría monoclinica en el grupo espacial  $P2_1/n$  (no.14); los parámetros de celda están relacionados con  $a_0$  ( $a_0 \approx 3.8\text{\AA}$  en la perovskita ideal) como  $a \approx \sqrt{2}a_0$ ,  $b \approx \sqrt{2}a_0$ ,  $c \approx 2a_0$ , y  $\beta \approx 90^\circ$ . En ambos compuestos los difractogramas presentan reflexiones de superestructura debido al ordenamiento tipo NaCl de los cationes  $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ir}^{6+}$  en la posición B y B' de la perovskita doble. Los diagramas de difracción se han refinado por el método de Rietveld según el modelo descrito a continuación.

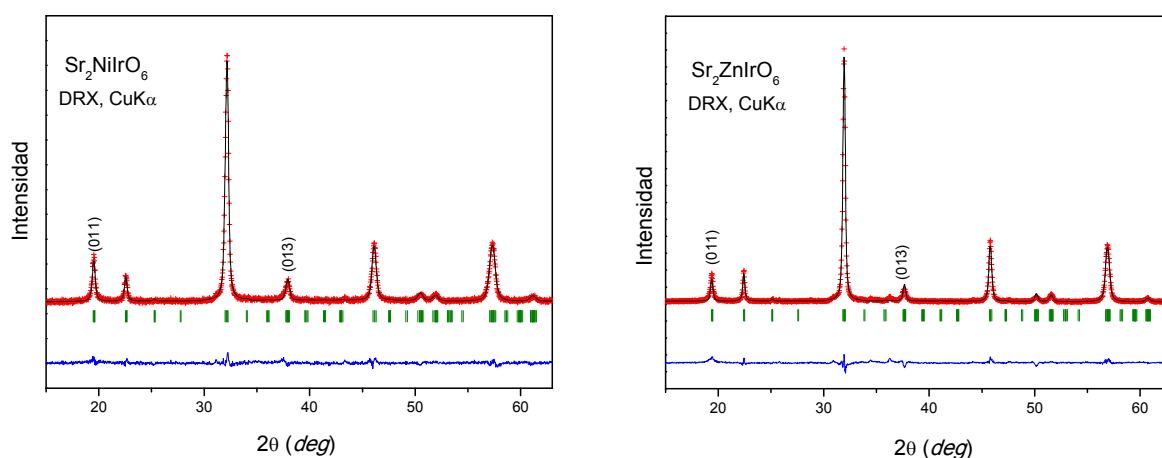


Figura IV.13. Diagramas de DRX de los compuestos  $\text{Sr}_2(\text{M}\text{Ir})\text{O}_6$  M= Ni y Zn.

El refinamiento estructural llevado a cabo a partir de los datos de DNP de alta resolución a temperatura ambiente, usando el mismo modelo estructural monoclinico que en el apartado anterior, ha resultado en un ajuste satisfactorio entre los perfiles calculados y observados (Figura IV.14). Sin embargo, los valores obtenidos para el ángulo  $\beta$ , muy próximos a  $90^\circ$ , sugieren la posibilidad de que estos compuestos puedan exhibir simetría ortorrómbica, cristalizando en el grupo espacial  $Pbnm$  (no. 53). Del análisis Rietveld, refinando las estructuras en el modelo ortorrómbico, donde los átomos de Sr se sitúan en las posiciones  $4c$  ( $x$  y  $\frac{1}{4}$ ), Ni/Zn e Ir distribuidos al azar en los sitios  $4b$  ( $\frac{1}{2}00$ ), y los O en  $4c$  ( $x$  y  $\frac{1}{4}$ ) y  $8d$  ( $x$  y  $z$ ), se obtiene una mejora casi inapreciable del refinamiento estructural del compuesto  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  y un completo desacuerdo en el caso de  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$ . Para este último compuesto, se puede observar en la gráfica insertada en la Figura IV.14b, la presencia de una reflexión correspondiente a los planos (101), (-101) y (011) no justificada en el grupo espacial  $Pbnm$ .

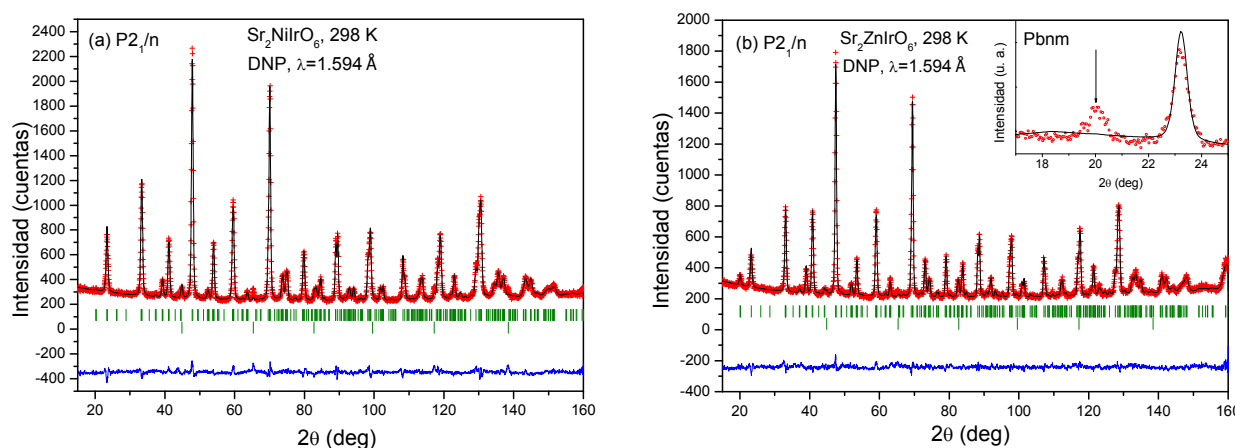


Figura IV.14. Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos  $\text{Sr}_2(\text{M}\text{Ir})\text{O}_6$   $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$  a partir de los datos de DNP obtenidos en el difractómetro D2B (ILL) a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg de la fase principal (primera fila de líneas verdes) y del vanadio procedente del portamuestras (segunda fila de líneas verdes). En el compuesto  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$ , la gráfica insertada muestra una ampliación del diagrama de DNP en el rango angular  $2\theta = 15\text{--}25^\circ$ ; el refinamiento de la estructura corresponde al grupo espacial  $Pbnm$ , en el que algunas reflexiones quedan sin explicar.

A pesar de que el grupo espacial  $Pbnm$  (modelo desordenado Ni/Ir) no fue *a priori* descartado para explicar la estructura cristalina del óxido  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ , posteriores estudios por DRX a diferentes temperaturas, evidenciaron la existencia de orden de largo alcance en las posiciones B de la perovskita. Estos experimentos permitieron confirmar la presencia de

orden debido a que las fases de alta temperatura, con simetría cúbica, presentan diagramas más sencillos por la ausencia de giro de los octaedros, y la diferencia entre  $Pm-3m$  (desordenado) y  $Fm-3m$  (ordenado) es claramente observable. A alta temperatura, no hay confusión sobre el origen de las reflexiones de superestructura, pues estos picos no se deben a la inclinación de los octaedros sino al orden en B (Figura IV.15)

El resultado de los refinamientos a 473 y 673 K muestra claramente que las reflexiones de superestructura no se ajustan a un modelo estructural en el que los cationes en los sitios B se disponen al azar (modelo  $Pbnm$ ). Por tanto, la existencia de orden en las fases de alta temperatura permite confirmar que la fase  $Sr_2NiIrO_6$  a temperatura ambiente está también ordenada (el orden no se pierde al enfriar la muestra) y cristaliza en el grupo espacial  $P2_1/n$ . En este ejemplo particular, la técnica de DRX ha sido más adecuada para determinar la presencia de orden de largo alcance en la posición B de la perovskita, debido a que la longitud de *scattering* de neutrones es extremadamente similar para el Ni (1.03 fm) y para el Ir (1.06 fm), y por ello, la disposición tipo NaCl de los cationes  $Ni^{2+}/Ir^{6+}$  no es distinguible por DNP ya que las reflexiones de superestructura asociadas a este tipo de orden, como son las correspondientes a los planos (101), (-101) y (011) , no aparecen por DNP y en cambio sí se ven por DRX.

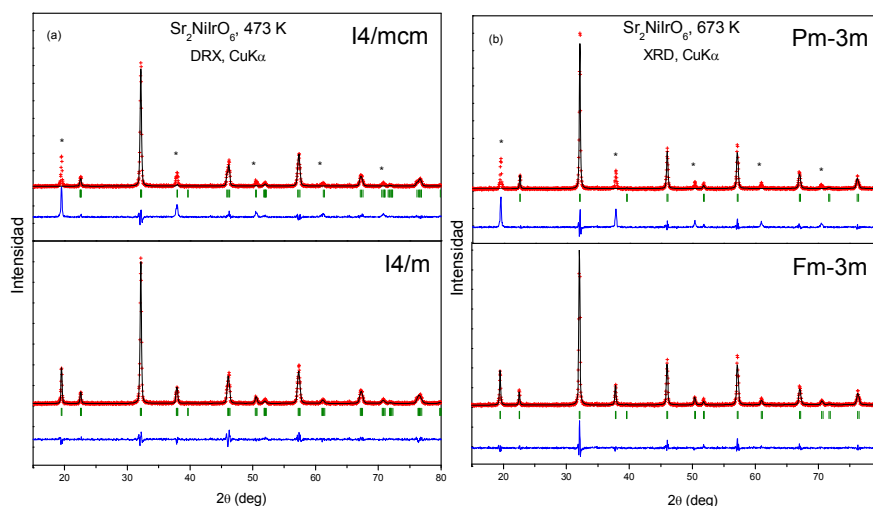


Figura IV.15 Diagramas de DRX de la estructuras de  $Sr_2NiIrO_6$  refinados en los grupos espaciales (a) tetragonal  $I4/m$  y  $I4/mcm$  y (b) cúbico  $Fm3-m$  y  $Pm3-m$ .

Por tanto, del análisis conjunto de los datos de DRX y DNP se concluye que ambos compuestos cristalizan el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ . En un segundo paso, el ajuste del diagrama de DNP del compuesto  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$  mejoró considerablemente permitiendo cierto grado de desorden en la ocupación de los cationes Zn vs. Ir, es decir, refinando el grado de desorden *anti-site* entre los cationes Zn e Ir en ambas posiciones B y B'. El resultado dio lugar a un orden a largo alcance del 87%. Para el  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  se obtuvo, a partir de los datos de DXR, un porcentaje de orden del 92%; este valor se fijó en el refinamiento final de DNP. La estructura se puede describir por tanto, como una red tridimensional de octaedros alternos de  $\text{Ni/ZnO}_6$  e  $\text{IrO}_6$  con orden 1:1 tipo NaCl. En el compuesto  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ , la diferencia de carga y radio iónico entre los cationes  $\text{Ni}^{2+/3+}$  e  $\text{Ir}^{6+/5+}$  como fuerza motriz del orden a larga distancia está reforzada por la covalencia de los enlaces Ir-O, pues la polarización es máxima en enlaces asimétricos B-O-B'. Para la perovskita de Zn, la diferencia de carga y tamaño es incluso mayor, por tanto, el orden Zn/Ir a larga distancia es posible de acuerdo con el criterio de Anderson *et al.* <sup>27</sup>

Adicionalmente, se refinó la ocupación de los oxígenos y el resultado confirma la estequiometría completa para el  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  y la presencia de vacantes en el  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_{6-\delta}$  ( $\delta=0.13$ ). Después del refinamiento final se obtuvieron muy buenos ajustes ( $R_I \approx 2.99\%$  para el compuesto de Ni y  $3.04\%$  para el compuesto de Zn). Las Tablas IV.3 y IV.4 muestran los parámetros atómicos más importantes obtenidos del refinamiento estructural y en las Tablas IV.5 y IV.6 se incluyen las distancias y ángulos de enlace más importantes para el  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  y el  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$  respectivamente. La Figura IV.14 ilustra la bondad del refinamiento de ambos compuestos.

Tabla IV.3. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad del compuestos  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298, 473, 573 y 873 K.

	298 K <i>P2<sub>1</sub>/n</i>		473 K <i>I4/m</i>	573 K <i>I4/m</i>		873 K <i>Fm-3m</i>
a (Å)	5.5845(1)	a (Å)	5.55637(8)	5.56628(7)	a (Å)	7.91473(6)
b (Å)	5.5436(1)	c (Å)	7.9091(2)	7.9088(2)		
c (Å)	7.8416(2)	V (Å <sup>3</sup> )	241.180(7)	245.040(7)	V (Å <sup>3</sup> )	495.802(6)
β (°)	89.979(1)					
V (Å <sup>3</sup> )	242.76(1)					
<b>Sr<sub>4e</sub> (x y z)</b>		<b>Sr<sub>4d</sub> (¼ 0 ¼)</b>			<b>Sr<sub>8c</sub> (¼ ¼ ¼)</b>	
x	1.000 (1)	B (Å <sup>2</sup> )	1.12(4)	1.50(3)	B (Å <sup>2</sup> )	2.27(4)
y	0.011(1)					
z	0.249(2)					
B (Å <sup>2</sup> )	0.84(2)					
<b>Ni<sub>2d</sub> (½ 0 0)</b>		<b>Ni<sub>2a</sub> (0 0 0)</b>			<b>Ni<sub>4a</sub> (0 0 0)</b>	
Occ. (Ni/Ir) <sub>2a</sub>	0.92(2)/0.08(2)*					
B (Å <sup>2</sup> )	0.81(7)	B (Å <sup>2</sup> )	1.6(1)	1.3(2)	B (Å <sup>2</sup> )	1.61(9)
<b>Ir<sub>2c</sub> (½ 0 ½)</b>		<b>Ir<sub>2b</sub> (0 0 ½)</b>			<b>Ir<sub>4b</sub> (½½ ½)</b>	
Occ. (Ir/Ni) <sub>2b</sub>	0.92(2)/0.08(2)*					
B (Å <sup>2</sup> )	0.44(6)	B (Å <sup>2</sup> )	0.10(9)	0.47(1)	B (Å <sup>2</sup> )	0.78(7)
<b>O1<sub>4e</sub> (x y z)</b>		<b>O1<sub>4c</sub> (0 0 z)</b>			<b>O1<sub>4e</sub> (x 0 0)</b>	
x	0.0443(6)	z	0.250(3)	0.250(5)	x	0.2490(2)
y	0.498(2)	B (Å <sup>2</sup> )	1.71(9)	1.7(1)	B (Å <sup>2</sup> )	3.06(3)
z	0.247(3)					
B (Å <sup>2</sup> )	1.22(4)					
<b>O2<sub>4e</sub> (x y z)</b>		<b>O2<sub>8b</sub> (x y 0)</b>				
x	0.747(2)	x	0.223(2)	0.223(3)		
y	0.252(2)	y	0.280(2)	0.277(3)		
z	0.021(2)	B (Å <sup>2</sup> )	1.74(6)	1.83(6)		
B (Å <sup>2</sup> )	1.37(1)					
<b>O3<sub>4e</sub> (x y z)</b>						
x	0.226(1)					
y	0.225(2)					
z	0.974(2)					
B (Å <sup>2</sup> )	0.7(1)					
<b>Reliability Factors</b>						
χ <sup>2</sup>	2.08		1.90	2.06		1.70
R <sub>p</sub> (%)	2.75		2.84	2.92		2.67
R <sub>wp</sub> (%)	3.52		3.62	3.79		3.49
R <sub>exp</sub> (%)	2.44		2.63	2.64		2.68
R <sub>i</sub> (%)	2.99		3.10	5.30		3.21

\*factores de ocupación refinados por DRX y fijados en el refinamiento por neutrones.

Tabla IV.4. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad del compuestos  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$  obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 K.

Átomo	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Ocupación
<b>Sr<sub>4e</sub></b>	1.0003(8)	0.010(1)	0.245(1)	0.92(2)	
<b>Zn<sub>2d</sub></b>	0.5	0	0	0.33(7)	0.87(3)/0.13(3)
<b>Ir<sub>2c</sub></b>	0.5	0.0	0.5	0.61(6)	0.87(3)/0.13(3)
<b>O1<sub>4e</sub></b>	0.0484(6)	0.502(1)	0.244(1)	0.997(3)	0.997(3)
<b>O2<sub>4e</sub></b>	0.213(1)	0.264(1)	0.0225(9)	0.68(5)	0.936(3)
<b>O3<sub>4e</sub></b>	0.213(1)	0.224(1)	0.9696(9)	1.15(7)	1.00

Parámetros de celdilla: a=5.6216(1) Å, b=5.5856(1) Å, c=7.9052(2) Å, β=89.9902(8)° y V= 248.22(1) Å<sup>3</sup>

Parámetros de acuerdo: χ<sup>2</sup>=1.44; R<sub>p</sub> (%)=2.52; R<sub>wp</sub> (%)=3.16; R<sub>exp</sub> (%)=2.63; R<sub>i</sub> (%)=3.04



Tabla IV.5. Principales distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) para el compuesto  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298, 473, 573 y 873 K.

298 K		473 K		573 K	873K	
Poliedro SrO <sub>12</sub>						
Sr-O1	2.855 (11)	Sr-O1 (x4)	2.634(7)	2.7832(4)	Sr-O (x12)	2.798(1)
Sr-O1	2.710(11)	Sr-O2 (x4)	2.7782(4)	2.644(11)		
Sr-O1	3.043(6)	Sr-O2 (x4)	2.949(8)	2.943(12)		
Sr-O1	2.544(6)	<Sr-O>	2.787(5)	2.790(9)		
Sr-O2	2.640(16)					
Sr-O2	2.687(16)					
Sr-O2	2.935(17)					
Sr-O2	2.860(17)					
Sr-O3	2.768(16)					
Sr-O3	3.095(15)					
Sr-O3	2.524(15)					
Sr-O3	2.752(14)					
<Sr-O> <sub>8 short</sub>	2.685(13)					
Octaedro NiO <sub>6</sub>						
Ni-O1 (x2)	2.00(2)	Ni-O1 (x2)	1.98(2)	1.98(4)	Ni-O (x6)	1.971(2)
Ni-O2 (x2)	1.971(10)	Ni-O2 (x4)	1.99(1)	1.979(17)		
Ni-O3 (x2)	1.987(8)	<Ni-O>	1.98(1)	1.97(2)		
<Ni-O>	1.986(12)					
Octaedro IrO <sub>6</sub>						
Ir-O1 (x2)	1.95(2)	Ir-O1 (x2)	1.98(2)	1.98(4)	Ir-O (x6)	1.986(2)
Ir-O2 (x2)	1.978(10)	Ir-O2 (x4)	1.965(11)	1.979(17)		
Ir-O3 (x2)	1.987(9)	<Ir-O>	1.97(1)	1.97(2)		
<Ir-O>	1.972(13)					
Ni-O-Ir						
Ni-O1-Ir	165.6(1)	Ni -O1-Ir	180.0(1)	180.0(2)	Ni -O-Ir	180.0(6)
ϕ	7.2					
Ni-O2-Ir	170.2(4)	Ni -O2-Ir	167.0(4)	167.7(7)		
ϕ	4.9					
Ni-O3-Ir	163.7(3)					
ϕ	8.2					
O1-Ni-O2	89.7(1)					
O1-Ni-O3	90.6(1)					
O2-Ni-O3	95.9(6)					
O1-Ir-O2	90.2(1)					
O1-Ir-O3	88.9(1)					
O2-Ir-O3	94.0(7)					

Tabla IV.6. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$  obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 K.

298 K			
Poliedro $\text{SrO}_{12}$		Octaedro $\text{ZnO}_6$	
Sr-O1	2.851(10)	Zn-O1 (x2)	2.047(12)
Sr-O1	2.761(10)	Zn-O2 (x2)	2.024(7)
Sr-O1	3.087(6)	Zn-O3 (x2)	2.061(7)
Sr-O1	2.538(6)	<Zn-O>	2.044(9)
Sr-O2	2.684(10)	Octaedro $\text{IrO}_6$	
Sr-O2	2.667(11)	Ir-O1 (x2)	1.943(12)
Sr-O2	2.989(11)	Ir-O2 (x2)	1.958(7)
Sr-O2	2.872(11)	Ir-O3 (x2)	1.961(7)
Sr-O3	2.760(11)	<Ir-O>	1.954(9)
Sr-O3	3.194(11)		
Sr-O3	2.463(11)		
Sr-O3	2.818(10)		
<Sr-O> <sub>8 short</sub>	2.693(9)		
Zn-O1-Ir	164.3(5)	O1-Zn-O2	89.9(6)
$\phi$	7.8	O1-Zn-O3	90.5(6)
Zn-O2-Ir	168.6(3)	O2-Zn-O3	95.7/(5)
$\phi$	5.7	O1-Ir-O2	91.0(6)
Zn-O3-Ir	160.3(3)	O1-Ir-O3	87.7(6)
$\phi$	9.8	O2-Ir-O3	94.0(6)

Para el compuesto  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ , las distancias de enlace medias <Ni-O> y <Ir-O> (1.986(12) Å y 1.972(13) Å) son comparables con la suma de los radios efectivos de Shannon<sup>17</sup> si se consideran los cationes en los estados de oxidación  $\text{Ni}^{3+}$  e  $\text{Ir}^{5+}$ . Sin embargo, la comparación de las distancias Ni-O con diferentes perovskitas que contienen Ni, 2.03 Å para el  $\text{Ni}^{2+}$  en los perovskitas dobles  $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{Mo}, \text{Re}, \text{U})\text{O}_6$ <sup>28,29,30</sup> y 1.93-1.96 Å para el  $\text{Ni}^{3+}$  en  $\text{RNiO}_3$ <sup>31</sup>, indica la presencia de ambos cationes,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{3+}$  en los sitios 2d. Por otro lado, las distancias de enlace Ir-O descritas en la bibliografía son muy dependientes de la estructura, los valores típicos en coordinación octaédrica son 1.99-1.95 Å para  $\text{Ir}^{5+}$  y 1.95-1.90 Å para  $\text{Ir}^{6+}$ <sup>16,19,32,33</sup>. Según estos valores, la distancia de enlace obtenida, 1.986(12) Å, en la perovskita doble  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ , mayor en comparación con el valor dado por Demazeau *et al*<sup>16</sup> para  $\text{Ir}^{6+}$ , sugiere la presencia de cationes iridio con estado de oxidación mixto

penta/hexavalente. En el compuesto de  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$ , la distancia Ir-O (1.954(9) Å) es prácticamente igual a las descritas en compuestos que contienen  $\text{Ir}^{6+}$ , y más corta que en aquellos óxidos con  $\text{Ir}^{5+}$ , indicando un contenido de  $\text{Ir}^{6+}$  mayor que en la perovskita de Ni; la distancia media  $\langle\text{Zn-O}\rangle$  (2.044(9) Å) es en cierto modo inferior a la correspondiente suma de los radios iónicos de Shannon, lo que apunta a la existencia de cierta compresión estructural de los enlaces Zn-O. La discrepancia de los valores de las distancias medias con respecto a los valores esperados se puede explicar teniendo en cuenta el grado de desorden presente en las muestras, que implica cierta disminución de las distancias Ni/Zn-O debido a la presencia de Ir en posiciones  $2d$  y simultáneamente, los cationes Ni y Zn en las posiciones  $2c$  dan lugar a un aumento de las distancias Ir-O.

A partir de las distancias de enlace, obtenidas de los datos de DNP, se ha llevado a cabo el cálculo de los estados de oxidación de los cationes Sr, Ni, Zn e Ir, en sus correspondientes entornos de coordinación. Utilizando el modelo de Brown,<sup>34,35,36</sup> las valencias se han calculado a partir de la expresión  $s_i = \exp[(r_0 - r_i)/B]$ ;  $B=0.37$ , donde  $r_0=2.118$  para el par  $\text{Sr}^{2+}\text{-O}^{2-}$ ,  $r_0=1.654$  para el par  $\text{Ni}^{2+}\text{-O}^{2-}$ ,  $r_0=1.704$  para el par  $\text{Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}$ ,  $r_0=1.916$  para el par  $\text{Ir}^{5+}\text{-O}^{2-}$  y  $r_0=2.118$  para el par  $\text{Sr}^{2+}\text{-O}^{2-}$ , y los correspondientes valores de  $r_i$  se han tomado de las Tablas IV.5 y IV.6. Para el óxido  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ , las valencias obtenidas son +2.45 para el Ni y +5.15 para el Ir. En el  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$ , la valencia resultante para el Zn es de +2.39, superior al estado divalente, que indica cierta compresión de los enlaces Zn-O. Este valor está parcialmente afectado por el desorden catiónico (13%), ya que los enlaces Ir-O son más cortos que los enlaces Zn-O (Tabla IV.6). Las valencias obtenidas para el Sr son +2.05 y +1.98 para  $M=\text{Ni}$  y  $\text{Zn}$  respectivamente, valores muy próximos a los esperados.

El estudio de los estados de oxidación de los distintos cationes confirma la presencia de valencia mixta en las posiciones B: para el  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ , los correspondientes porcentajes son 55%-45% para  $\text{Ni}^{2+}\text{-Ni}^{3+}$  y 85%-15% para  $\text{Ir}^{5+}\text{-Ir}^{6+}$ . De acuerdo con el valor obtenido del factor de ocupación de los oxígenos, en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_{5.87(1)}$ , el estado de oxidación del iridio es +5.74, que corresponde al 26% de  $\text{Ir}^{5+}$  y 74% de  $\text{Ir}^{6+}$ . Este resultado concuerda con las distancias experimentales Ir-O, ligeramente superiores que las correspondientes a la del  $\text{Ir}^{6+}\text{-O}$ . Estos estados de oxidación obtenidos de los datos estructurales de DNP se van a contrastar, posteriormente, con los datos obtenidos en los experimentos XANES.

Respecto a los ángulos de inclinación de los octaedros (M/Ir)O<sub>6</sub> (M=Ni, Zn), definidos como  $\phi = (180 - \omega)/2$ , donde  $\omega$  es el ángulo de enlace Ni/Zn–O–Ir (Tablas IV.5 y IV.6), la estructura puede ser descrita como una red de octaedros alternos de (Ni/Zn)O<sub>6</sub> y IrO<sub>6</sub> (prescindiendo del *antisite*) inclinados en anti-fase  $\sim 7-8^\circ$  y  $\sim 4-5^\circ$  a lo largo de las direcciones [100] y [010] de la celdilla pseudocúbica, e inclinados en fase  $\sim 8-9^\circ$  a lo largo de la dirección [001]. Este sistema de inclinación corresponde a la notación de Glazer  $a^-a^-c^+$ . Dentro de cada octaedro, los ángulos de enlace O–Ni–O y O–Zn–O son aproximadamente iguales y próximos a  $90^\circ$ . La misma situación se observa para los ángulos O–Ir–O, por tanto, se puede considerar que los iones Ni<sup>2+/3+</sup>/Zn<sup>2+</sup> e Ir<sup>5+/6</sup> están situados en un entorno octaédrico cuasi regular. Este resultado será considerado en la discusión relativa a las propiedades magnéticas, pues el momento magnético efectivo de estos iones puede ser descrito como “*spin-only*” cuando están situados en el centro de un octaedro regular.

Los experimentos de DNP a baja temperatura fueron realizados con el objetivo de determinar las estructuras magnéticas de ambos compuestos. La Figura IV.16 muestra los difractogramas medidos a temperatura ambiente y a 2 K. En el compuesto de Sr<sub>2</sub>NiIrO<sub>6</sub> se observa a baja temperatura una débil reflexión extra de origen magnético a  $2\theta \approx 11^\circ$ , indicando la existencia de orden magnético a largo alcance. Sin embargo, con un único pico magnético no ha sido posible definir un  $k$  y resolver la estructura magnética.

En el caso de Sr<sub>2</sub>ZnIrO<sub>6</sub>, no se observan diferencias entre ambos patrones de difracción a temperatura ambiente y a 2 K. La ausencia de contribución magnética a baja temperatura indica un establecimiento imperfecto del orden a largo alcance. Por debajo de cierto umbral de coherencia de largo alcance, las reflexiones de Bragg correspondientes a la contribución magnética no tienen la suficiente intensidad para ser observadas por encima del fondo debido a dos posibles razones: en primer lugar, debido al pequeño momento magnético determinado mediante las medidas magnéticas, inferior a  $1\mu_B/\text{átomo}$  (ver siguiente apartado), no detectable por DNP, o debido a la frustración magnética detectada en las medidas magnéticas, como se comenta a continuación. La imperfección del orden magnético a larga distancia puede ser debido a la formación de un estado spin-glass impulsado por frustración magnética; el grado de desorden también puede ser determinante a la hora de promover desorden magnético y frustración.

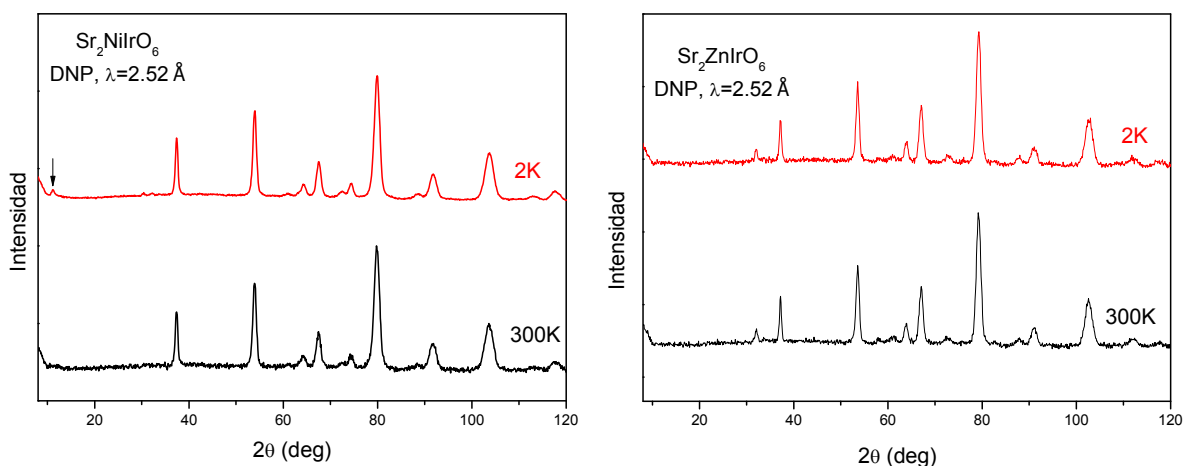


Figura IV.16. Comparación de los diagramas de DNP medidos en el instrumento D1B (ILL) a temperatura ambiente y a 2 K para los compuestos  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  (izquierda) y  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$  (derecha).

#### IV.2.3.2. Dependencia de la estructura cristalográfica de la perovskita $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ con la temperatura

Los diagramas de DRX del  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  se han medido en el rango de temperatura 298-1073 K. Como se observa en la Figura IV.17, al aumentar la temperatura se observa una reducción del desdoblamiento de ciertas reflexiones, indicando la reducción de la distorsión de la celdilla unidad y por tanto una posible transición de fase. A temperatura ambiente la estructura de la fase  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  se explica correctamente dentro de la simetría monoclinica ( $P2_1/n$ ), sin embargo, en el intervalo 773-1073 K, la fase de alta temperatura se define en la celda unidad cúbica ( $Fm3-m$ ).

En el intervalo de temperatura entre 473 y 773 K se observa un desdoblamiento extra. La aparición de un hombro en la reflexión  $2\theta \approx 76.3^\circ$  (marcada con una flecha en la Figura IV.17), correspondiente al plano (116), que no satisface las condiciones de difracción en ninguno de los grupos espaciales en los que se describen las fases de alta y baja temperatura ( $P2_1/n$  ó  $Fm3-m$ ), confirma la existencia de una fase tetragonal intermedia. Los patrones de difracción fueron indexados con simetría tetragonal en el grupo espacial  $I4/m$ . Según lo expuesto anteriormente, la evolución térmica de la estructura del  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  muestra la presencia de dos transiciones de fase siguiendo la siguiente secuencia:  $P2_1/n \rightarrow I4/m \rightarrow Fm3-m$  al aumentar la temperatura. Un esquema de la estructura cristalográfica de las diferentes fases

se muestra en la Figura IV.18). La evolución térmica de los parámetros de red refinados usando los datos obtenidos por DRX está representada en la Figura IV.19, donde se puede observar el aumento de la simetría con la temperatura.

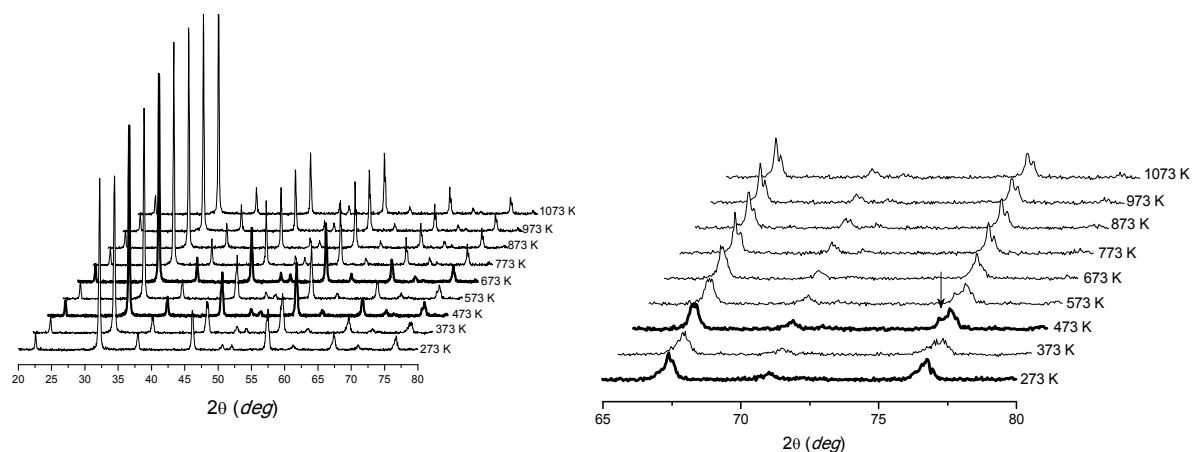


Figura IV.17. Evolución térmica de los diagramas de DRX en el rango de temperatura  $298 < T < 1073$  K (izquierda). A la derecha se muestra la ampliación de la zona comprendida entre  $65^\circ < 2\theta < 80^\circ$ .

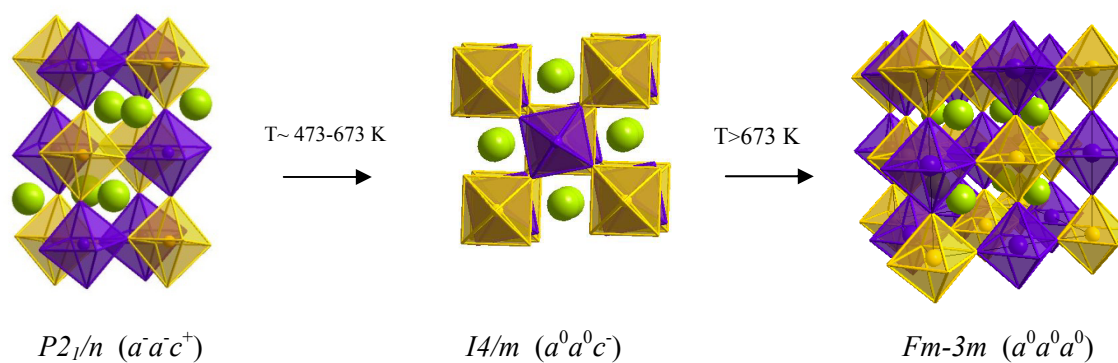


Figura IV.18. Representación esquemática de las diferentes estructuras cristalográficas correspondientes a las diferentes fases.

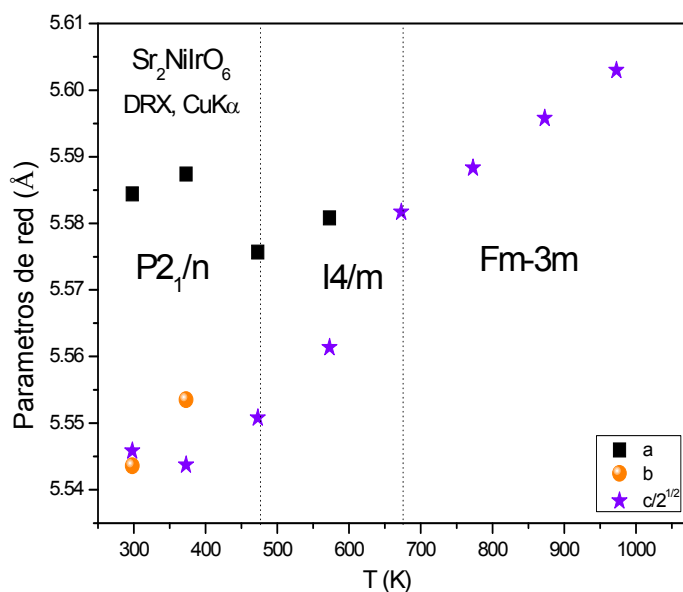


Figura IV.19. Evolución térmica de los parámetros de red del compuesto  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ .

Las dos transiciones de fases del compuesto  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ , se pueden describir, en base a las rotaciones de la red de octaedros. A temperatura ambiente, la estructura se define según la notación de Glazer  $a^-b^-c^+$ . A 473 K, la estructura se presenta con simetría tetragonal, en el grupo espacial  $I4/m$ , y resulta de una única rotación en antifase a lo largo del eje  $c$ , correspondiente a la notación de Glazer  $a^0a^0c^-$ . A 673 K, la estructura es cúbica,  $Fm3-m$ , sin inclinación octaédrica y se describe como  $a^0a^0a^0$  con la notación de Glazer. La primera transición corresponde, por tanto, a la reducción de dos rotaciones en antifase en las direcciones (100) y (010) de la celda pseudocúbica, además del cambio de fase a antifase en la dirección cristalográfica (001), como se muestra en la Figura IV.18. En la segunda transición de fase, se suprime la rotación a lo largo de  $c$  dando lugar a una estructura con simetría cúbica sin inclinación de los octaedros.

Un estudio más exhaustivo de las transiciones de fase se llevó a cabo en el instrumento de alta resolución D2B (ILL-Grenoble). La Figura IV.20 muestra una zona ampliada a altos ángulos donde se observan diferentes desdoblamiento de las reflexiones en los diagramas de DNP a 473, 573 K con respecto al diagrama a temperatura ambiente, y finalmente el diagrama a 873 K, donde no existe desdoblamiento de los picos. A 473 y 573 K, la estructura cristalina de la perovskita  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  fue refinada en el grupo especial tetragonal  $I4/m$  mientras que a

873 K, el grupo espacial  $Fm-3m$  se usó satisfactoriamente para definir la estructura. La Figura IV.21a muestra la bondad del ajuste a estas temperaturas. En la Figura IV.21b se pone de manifiesto la diferencia entre los diagramas a 573 y 873 K, observándose claramente que el refinamiento a 573 K en el grupo espacial  $Fm3-m$  no explica algunas reflexiones (marcadas con una flecha en la Figura IV.21b). Las Tablas IV.3 y IV.5 resumen los parámetros refinados a partir de los datos de DNP. Se muestran los parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad así como las principales distancias y ángulos de enlace.

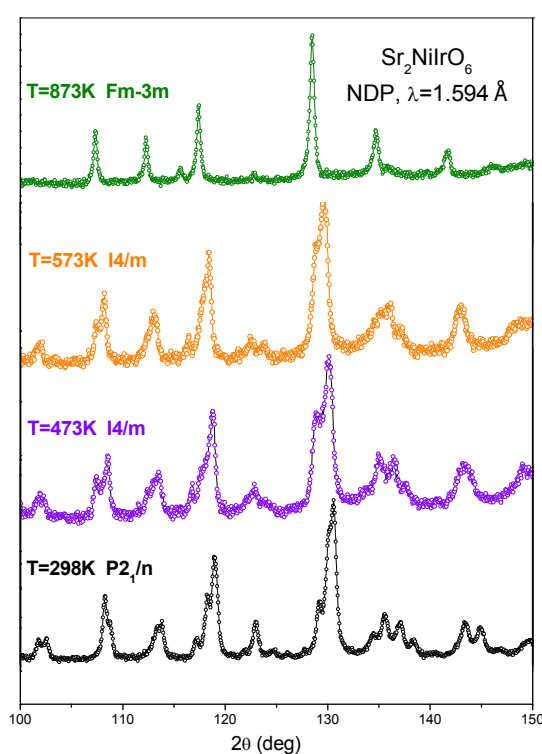


Figura IV.20. Evolución de los diagramas de DNP del compuesto  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  recogidos a 298, 473, 573 y 873 K en el instrumento D2B.



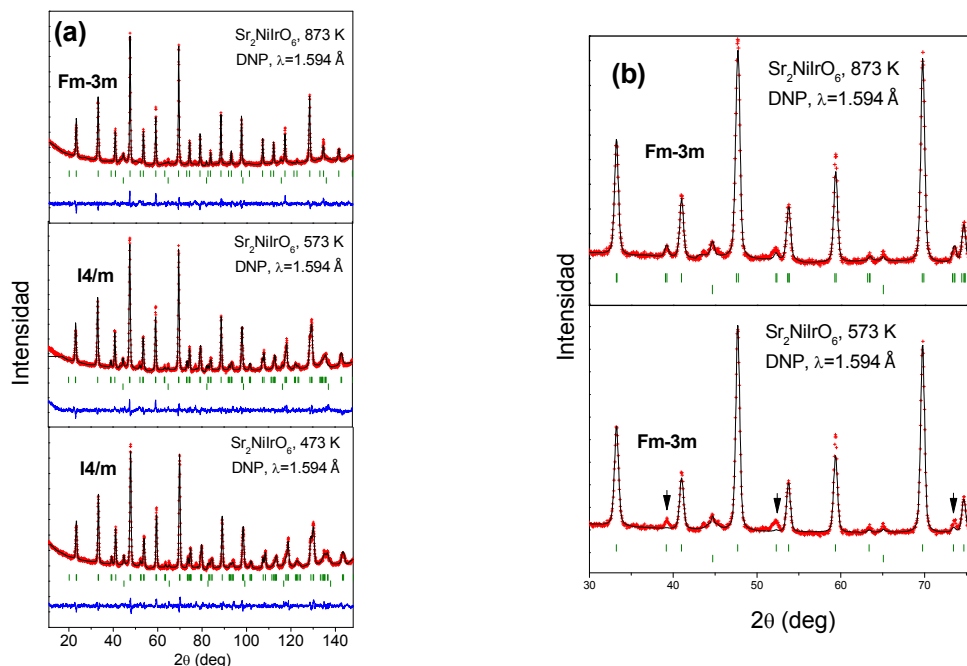


Figura IV.21. (a) Refinamientos Rietveld de la estructura del compuesto  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  a partir de los datos de DNP obtenidos en el difractómetro D2B (ILL) a 473, 573 y 873 K. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul), las reflexiones de Bragg de la estructura principal (primera fila líneas verdes) y del vanadio procedente del portamuestras (segunda fila líneas verdes). (b) Comparación de los diagramas de difracción a 573 y 873 K refinados en el grupo espacial  $Fm-3m$ .

#### IV.2.3.3. Propiedades magnéticas

Los datos de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$ , representados en la Figura IV.22, sugieren la existencia de transiciones antiferromagnéticas con temperaturas de Néel ( $T_N$ ) de 58 K y 46 K, respectivamente. Se observa cierta divergencia entre las curvas ZFC y FC a temperaturas inferiores a 150 K en ambos compuestos. Este efecto corresponde a irreversibilidades, posiblemente relacionadas con frustraciones geométricas o *canting* de los espines. La evidencia de frustración geométrica en este material, se cuantifica mediante el índice de frustración  $f_{\text{frus}}$ , definido como  $f_{\text{frus}} = |\theta_{\text{Weiss}}|/T_N$ , que se usa normalmente para medir el grado de frustración magnética en los materiales magnéticos, siendo materiales geoméricamente frustrados aquellos con  $f_{\text{frus}} > 10$ .<sup>37</sup> El  $f_{\text{frus}}$  para el  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$  es  $\sim 9.5$ , confirmando la presencia de frustración magnética en nuestro compuesto. Este efecto también explica la ausencia de orden magnético a largo alcance observado por difracción de neutrones a baja temperatura.

En el compuesto  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$  parece que hay una segunda transición, responsable de la anomalía observada en la curva ZFC a 150 K. A temperaturas inferiores a 30 K, el incremento de la susceptibilidad (cola paramagnética) es una característica frecuente en estos sistemas y tiene su origen en el orden imperfecto a larga distancia de este material antiferromagnético. Las posibles zonas aisladas de átomos desordenados presentan una evolución térmica de la susceptibilidad igual a la de los compuestos paramagnéticos.

Como se muestra en la gráfica insertada en la Figura IV.22, para la muestra  $M = \text{Ni}$  los datos de la inversa de la susceptibilidad no obedecen la ley de Curie-Weiss por encima de  $T_N$ , probablemente debido a la dependencia del momento magnético efectivo del  $\text{Ir}^{5+}$  con la temperatura, en función del grado de acoplamiento spin-órbita <sup>21,22</sup>. Para el compuesto  $M = \text{Zn}$ , el ajuste lineal da lugar a un valor del momento experimental paramagnético de  $\mu_{\text{eff}} = 3.82 \mu_B$  y un valor negativo de la temperatura de Weiss (-430 K) sugiriendo la presencia de interacciones AFM en este compuesto. Además, en el óxido  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$ , donde el iridio es el único catión magnético, el valor experimental está de acuerdo con la configuración correspondiente a tres electrones desapareados ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ) y confirma la estabilización de  $\text{Ir}^{6+}$ . De acuerdo con la expresión  $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{spin-only}} (1 - 4\lambda/10Dq)$ , donde  $\lambda$  es la constante de acoplamiento spin-órbita, se espera que el momento magnético efectivo de los cationes  $d^3$  ( $^4A_{2g}$  término del estado fundamental) se vea reducido un factor  $(1 - 4\lambda/10Dq)$  respecto al valor *spin-only* <sup>16,38</sup>. Sin embargo, el valor calculado del  $\mu_{\text{spin-only}} (\text{Ir}^{6+}) = 3.87 \mu_B$  es razonablemente parecido al valor experimental. Los cationes con configuración electrónica  $t_{2g}^3$  situados en el centro de un campo cristalino regular resultan tener un momento angular nulo, hecho que explica la similitud entre los valores  $\mu_{\text{experimental}}$  y  $\mu_{\text{spin-only}}$ .

Las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado, medidas a 4 y 300 K (Figura IV.23), presentan un comportamiento prácticamente lineal, que confirma la presencia de interacciones antiferromagnéticas. Las gráficas insertadas en la Figura IV.23 muestran la presencia de histéresis en ambos compuestos indicando interacciones ferromagnéticas débiles probamente debido al *canting* de los espines.

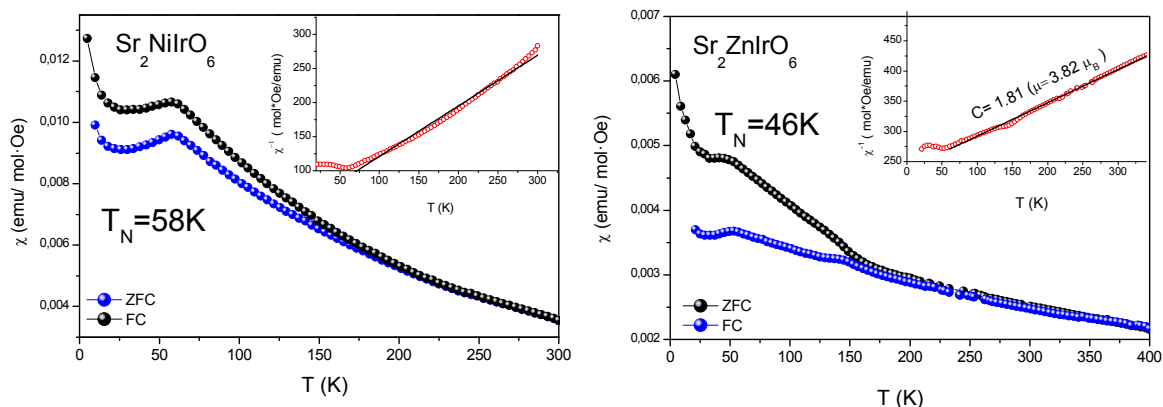


Figura IV.22. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$ ) medidos a 0.1 T. Las gráficas insertadas muestran la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y el ajuste a la ley de Curie-Weiss de la zona paramagnética.

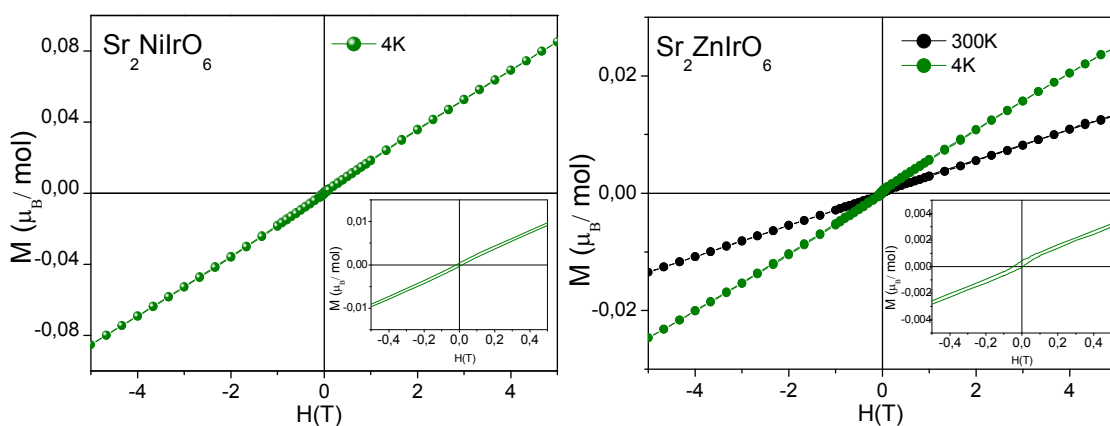


Figura IV.23. Magnetización en función del campo magnético aplicado a 4 K para los compuestos  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$ ).

#### IV.2.3.4. Espectroscopía de absorción de rayos-x (XANES)

##### Borde de absorción K de Ni y Zn

Los estudios de espectroscopía de absorción de rayos x han sido muy útiles a la hora de determinar los estados de oxidación de ambos compuestos. En la región cercana al borde de absorción, las funciones Ni-K están relacionadas con las transiciones del estado  $1s$  a los estados superpuestos  $4p$ . La multiplicidad de los estados  $4p$ , asociada con las diferentes

configuraciones  $3d$  y con diferentes orientaciones orbitales, hacen que la interpretación de las características del borde próximo no sea trivial.<sup>39,40,41</sup> Sin embargo, los cambios sistemáticos en la energía de los bordes K, en función de la composición química, y la variación de la intensidad de la energía, puede servir como indicador de los cambios en los estados  $3d$  de los metales de transición.

El borde K del Ni del compuesto  $\text{La}_2\text{TiNiO}_6$  (parte central de la Figura IV.24) es típico de un compuesto con estructura de tipo perovskita que contiene  $\text{Ni}^{2+}$ . En el espectro del patrón  $\text{LaNiO}_3$ , donde este catión se encuentra como  $\text{Ni}^{3+}$ , se observa un pico más ancho y desplazado hacia valores de energía mayores. La forma y la intensidad del espectro del compuesto  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ , en el que se observa un pico intenso con un hombro a mayores energías, permite confirmar la presencia de un estado de oxidación intermedio entre  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{3+}$ , pues el borde del pico principal del espectro en este compuesto está desplazado a mayores energías que el correspondiente al de la perovskita que contiene  $\text{Ni}^{2+}$ .

En referencia con la gráfica insertada en la parte inferior derecha de la Figura IV.24, los bordes K del Zn de los espectros del  $\text{La}_2\text{TiZnO}_6$  y del  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$  son comparables y presentan una escala de energía equivalente a la de la figura principal. A pesar que en ambos compuestos el estado del Zn es +2, el borde del compuesto de Ir está desplazado hacia energías mayores en relación con el compuesto de Ti. Los resultados obtenidos por DNP también sugieren la existencia de una valencia superior al estado de oxidación divalente, que es físicamente inverosímil y puede estar relacionado con efectos de covalencia.

La gráfica insertada en la parte superior izquierda de la Figura IV.24, donde se muestran las funciones pre-borde de los compuestos de Ni con los coeficientes de absorción y la escala de energías ampliada, puede ser utilizada para corroborar la presencia de una cantidad substancial de  $\text{Ni}^{2+}$  en el  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ . Las funciones pre-borde en los bordes K de los metales de transición  $3d$  son debidas a transiciones cuadrupolares permitidas en los estados finales  $d$  o debido a transiciones dipolo permitidas por hibridación en los estados  $d/p$ -ligando, y se desplazan precediendo al borde principal por la interacción de Coulomb  $d$ -electrón/hueco-core. La estructura de estas funciones pre-borde varía con la estructura de los estados  $d$  en los diferentes estados de valencia. Además, con un aumento de valencia (disminución de la ocupación de los orbitales  $d$ ), el área integrada y el centro de energía de las funciones pre-borde sufren, normalmente, un incremento. En la gráfica situada en la parte superior izquierda

de la Figura IV.24, se observa que la función pre-borde del compuesto  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  exhibe menor intensidad y energía (como en los compuestos patrones  $\text{NiO}$  y  $\text{La}_2\text{TiNiO}_6$  que contienen  $\text{Ni}^{2+}$ ) que el compuesto patrón de  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{LaNiO}_3$ . Por tanto, los resultados de las funciones correspondientes al borde principal y al pre-borde de Ni-K sugieren un mayor contenido de  $\text{Ni}^{2+}$  en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ .

Siendo los compuestos objeto de estudio  $\text{Sr}_2\text{M}^{2+}\text{IrO}_6$  con  $\text{M} = \text{Ni}$  y  $\text{Zn}$ , es útil considerar otro ejemplo con  $\text{M}^{3+}$  a modo de comparación. En la Figura IV.25 el borde K del Fe del compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  se muestra conjuntamente con otros compuestos patrón que contienen Fe. De la misma manera que en el caso anterior, la energía del espectro patrón del  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeO}$  y  $\text{LiFePO}_4$ ) es inferior que la correspondiente a la del espectro del compuesto patrón de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{LaSrFeO}_4$ ). La evolución espectral hacia estados  $\sim \text{Fe}^{4+}$  (ver  $\text{SrFeO}_{3.8}$ ) implica una variación de energía más sutil, sin embargo, presenta una disminución sustancial de la intensidad del borde del pico principal. La similitud entre la energía del desplazamiento químico y la estructura de función de borde del  $\text{LaSrFeO}_4$  con respecto al  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  permite identificar la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en compuesto de Ir. La región de las funciones pre-borde Fe-K proporciona información de utilidad en la identificación de la valencia del catión Fe. La gráfica insertada en la parte inferior derecha de la Figura IV.25 muestra una ampliación de esta zona del espectro. El gran parecido entre las energías e intensidades de las funciones pre-borde de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  y  $\text{LaSrFeO}_4$ , acompañado de las fuertes diferencias existentes entre las funciones pre-borde de los espectros de los compuestos patrones con mayor y menor valencia, claramente observados en la figura, confirma la identificación de  $\text{Fe}^{3+}$  en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ , previamente realizada en el espectro de la función de borde principal.

#### *Borde de absorción $L_3$ de Ir*

Los bordes  $L_{2,3}$  de los compuestos de metales de transición presentan una función “white line” (WL) debido a las transiciones tipo dipolo en los estados  $d$  finales. En un campo de cristal octaédrico los diez estados  $d$  se desdoblan en un estado  $t_{2g}$  de menor energía que el  $e_g$ , degenerados seis y cuatro veces respectivamente. En muchos compuestos T-4d y T-5d, la separación entre las funciones  $t_{2g}$  y  $e_g$  se puede distinguir en los bordes  $L_{2,3}$ . En estos materiales las intensidades relativas de las funciones pueden reflejar visualmente la variación de (electrones) huecos. Además, se puede observar el aumento del desplazamiento químico hacia energías superiores de la función WL a medida que aumentan los huecos T- $d$  (aumento

de valencia). En este caso, se considera a continuación el estudio de las valencias de Ir en el borde Ir-L<sub>3</sub> en esta serie de compuestos. La Figura IV.26 muestra las funciones borde Ir-L<sub>3</sub> de Ir elemental, IrO<sub>2</sub>, y dobles perovskitas Sr<sub>2</sub>MIrO<sub>6</sub> con M=Mg, Fe, Ni, y Zn. En primer lugar y ante todo, se ha de considerar el gran desplazamiento químico y el incremento del peso del WL en los espectros de IrO<sub>2</sub>, los patrones Ir<sup>4+</sup> y las dobles perovskitas Sr<sub>2</sub>MIrO<sub>6</sub>. Esto es cualitativamente consistente con los estados de oxidación formales Ir<sup>5+</sup> e Ir<sup>6+</sup> de estos últimos compuestos. Al comparar los espectros de Sr<sub>2</sub>MIrO<sub>6</sub>, se puede observar que los correspondientes a M= Fe<sup>3+</sup>, Ir<sup>5+</sup> están desplazados hacia energías menores con respecto a los espectros con M= Mg, Zn, y Ni. Los compuestos con M= Mg<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> están muy próximos entre sí y el correspondiente a M= Ni<sup>2+</sup> presenta un desplazamiento hacia energías mayores. Por tanto, la confirmación de la presencia de Ir<sup>6+</sup> en los espectros M= Mg, Zn y Ni (respecto al espectro de Ir<sup>5+</sup> del compuesto M= Fe<sup>3+</sup>) es clara pero no muy visible.

Con el fin de resaltar los modestos cambios en los espectros Ir<sup>5+</sup>-Ir<sup>6+</sup>, se desplazó el espectro del compuesto M=Fe<sup>3+</sup> hasta hacerlo coincidir aproximadamente con la energía del espectro de M=Ni<sup>2+</sup> en el lado de alta energía de la función WL. Este es el rango de energía donde los estados vacíos de los orbitales e<sub>g</sub> tienen una estructura espectral similar. Un ajuste de *spline* del espectro de M= Fe<sup>3+</sup> desplazado, se restó al espectro del compuesto M= Ni<sup>2+</sup> para obtener el espectro diferencia Δμ, cinco veces ampliado verticalmente (figura insertada en la parte inferior de la Figura IV.26). El espectro diferencia Δμ pretende ilustrar la distribución de exceso de los estados “hueco” t<sub>2g</sub> en el borde ascendente de la función WL del compuesto de Ni. Todos los compuestos M<sup>2+</sup>Ir<sup>6+</sup> presentan un exceso de intensidad del hombro ascendente del borde WL, sin embargo estas diferencias son muy sutiles.

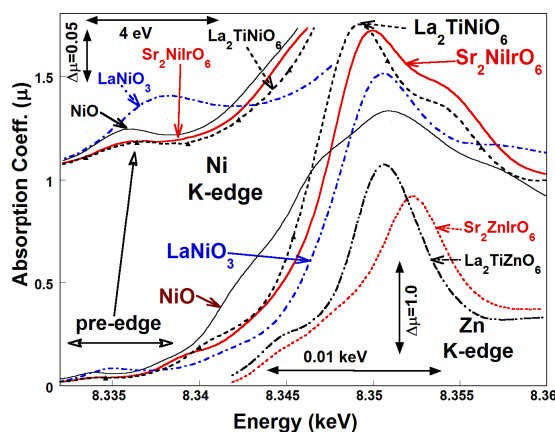


Figura IV.24. Curva central: bordes Ni-K del  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  comparado con los espectros de los estándares  $\text{Ni}^{3+}$ :  $\text{LaNiO}_3$  y  $\text{Ni}^{2+}$ :  $\text{NiO}$  y  $\text{Sr}_2\text{TiNiO}_6$  en coordinación octaédrica. Curva superior izquierda: Visión ampliada de los pre-bordes de la región del espectro de Ni. Curva inferior derecha: borde Zn-K del  $\text{Sr}_2\text{ZnIrO}_6$  y del estándar  $\text{Sr}_2\text{TiZnO}_6$ .

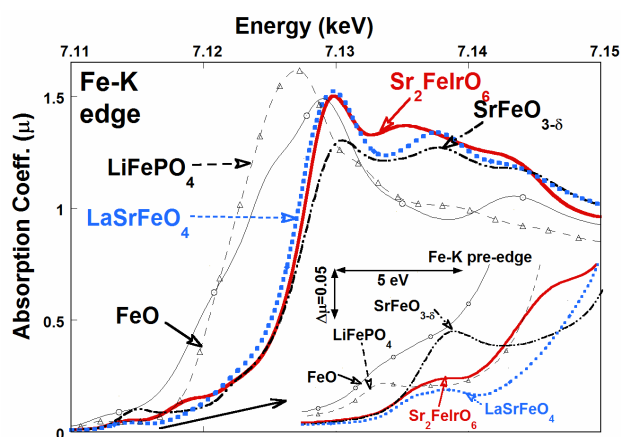


Figura IV.25. Borde Fe-K del compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  comparado con los espectros estándar  $\sim\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{FeO}$  y  $\text{LiFePO}_4$  con coordinación octaédrica. La zona inferior derecha corresponde a una visión expandida de la región los pre-bordes del espectro de Fe.

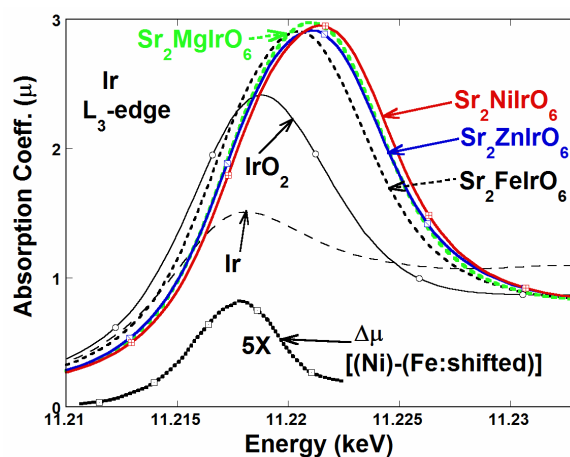


Figura IV.26. Borde Ir- $L_3$  del  $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$  con  $M=\text{Mg, Fe, Ni, y Zn}$  junto con Ir-elemental e  $\text{IrO}_2$ . Ampliado verticalmente cinco veces, en la parte inferior de la figura se observa la diferencia espectral  $\Delta\mu$ .  $\Delta\mu$  ha sido obtenida, primero desplazando el espectro  $M=\text{Fe}$  hacia mayores energías hasta hacerlo coincidir con la energía del espectro de  $M=\text{Ni}$  en la zona de alta energía de la función WL, y después restando el espectro Fe-desplazado del espectro de Ni.

### IV.3. PEROVSKITAS $\text{Sr}_2(\text{M}^{3+}\text{Ir}^{5+})\text{O}_6$ con M= Sc, Fe, Co, In

#### IV.3.1. Síntesis de los materiales $\text{Sr}_2(\text{M}^{3+}\text{Ir}^{5+})\text{O}_6$ (M= Sc, Fe, Co, In)

La síntesis de estos materiales se lleva a cabo por el método de los citratos, como se ha descrito anteriormente. Se utilizan como reactivos de partida:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{IrO}_2$  y  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , o  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; dando lugar a precursores altamente reactivos. Posteriormente, los precursores se someten a un tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  durante 12 h, obteniéndose muestras policristalinas bien cristalizadas.

Los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos x ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) a temperatura ambiente y posteriormente se realizaron experimentos de difracción de neutrones en el instrumento D2B (ILL-Grenoble), con el fin de estudiar en detalle la estructura cristalina. Para determinar la estructura magnética de las muestras M= Fe y Co se recogieron los datos de difracción a 2 K en el instrumento D1B (ILL-Grenoble). Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en un SQUID en un rango de temperatura de 2 K a 400 K y las medidas de magnetización frente al campo magnético aplicado se llevaron a cabo de -5 a 5 T a 300 y 4 K.

#### IV.3.2. Resultados obtenidos para las muestras $\text{Sr}_2(\text{M}^{3+}\text{Ir}^{5+})\text{O}_6$ (M= Sc, Fe, Co, In)

##### *IV.3.2.1. Estructura cristalográfica*

Los diagramas de DRX, característicos de una estructura tipo perovskita, muestran reflexiones intensas y ausencia de impurezas; los máximos de Bragg (011) y (013) corresponden a las reflexiones de superestructura debido al orden M/Ir en la subred B. El refinamiento inicial de la estructura en el grupo espacial  $P2_1/n$  se lleva a cabo utilizando el mismo modelo que en los compuestos descritos anteriormente (Figura IV.27).



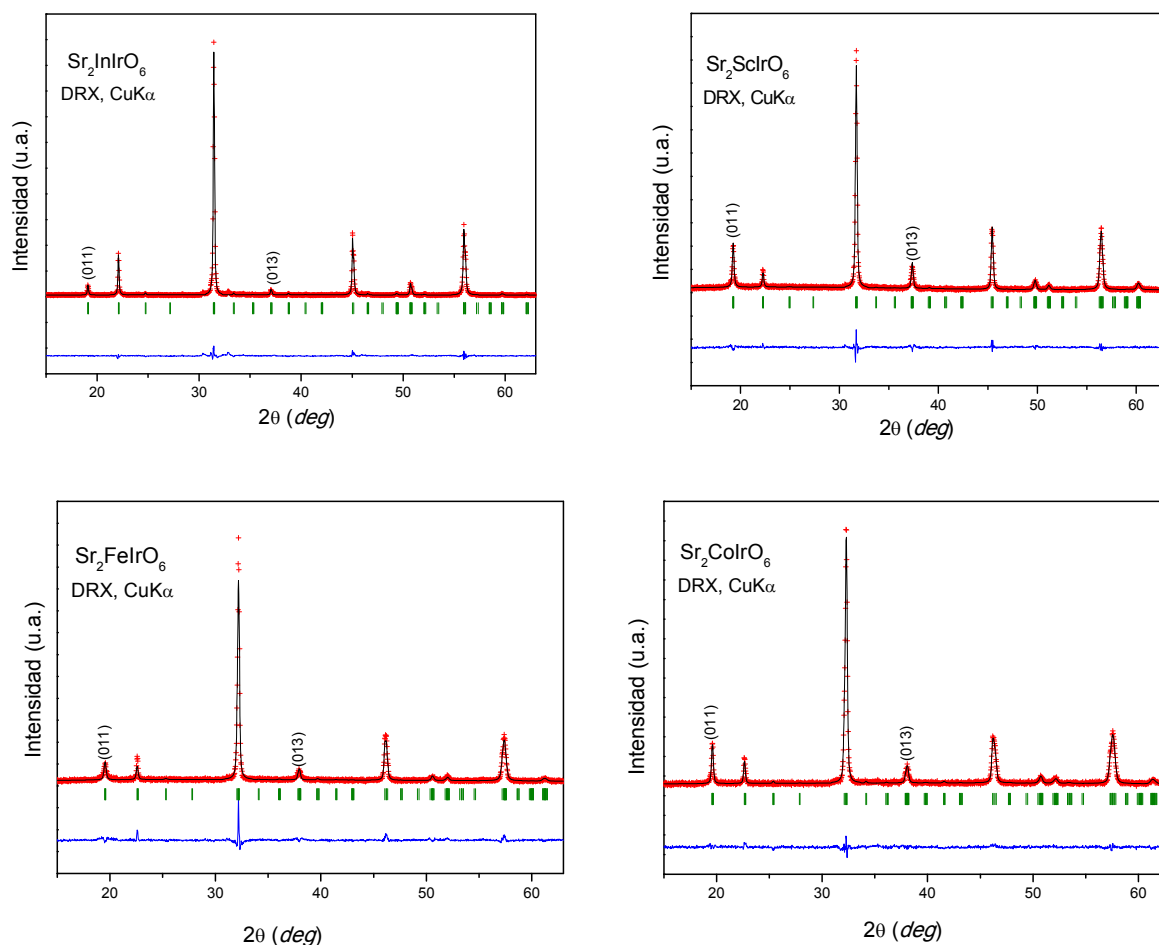


Figura IV.27. Diagrama de DRX de las muestras  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$  ( $M = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ )

A continuación, un estudio más detallado de la estructura cristalina permitió obtener los parámetros estructurales de todas las fases, utilizando para ello los datos de DNP de alta resolución a temperatura ambiente recogidos en el instrumento D2B (ILL).

Los diagramas de DNP de los compuestos  $M = \text{In}$  y  $\text{Co}$  presentan una reflexión correspondiente a los planos (101), (-101) y (011) debido al orden 1:1 en la posición B, que no aparece en los compuestos  $M = \text{Sc}$  y  $\text{Fe}$ . Este fenómeno se relaciona con la incapacidad de la técnica neutrónica para distinguir posiciones de átomos con longitudes de *scattering* similares: para Sc, In, Fe, Co e Ir, las longitudes de fermi son 1.2290, 0.4065, 0.9450, 0.2400, y 1.0600 fm, respectivamente. Sin embargo, de la misma manera que en el caso del  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$ , la difracción de rayos x a alta temperatura permite observar claramente orden a larga distancia entre Fe e Ir, y por tanto concluir que tenemos fases ordenadas a temperatura ambiente, pues si a 873 K existe orden en la posición B, a temperatura ambiente las fases también han de

estar ordenadas. La Figura IV.28 muestra, como ejemplo, el refinamiento en los grupos espaciales cúbicos  $Fm-3m$  (ordenado) y  $Pm-3m$  (desordenado) a 873 K; se pueden observar reflexiones no justificadas en el refinamiento correspondiente al grupo espacial  $Pm-3m$ . Por tanto se concluye que a RT todas las fases cristalizan en el grupo espacial  $P2_1/n$ .

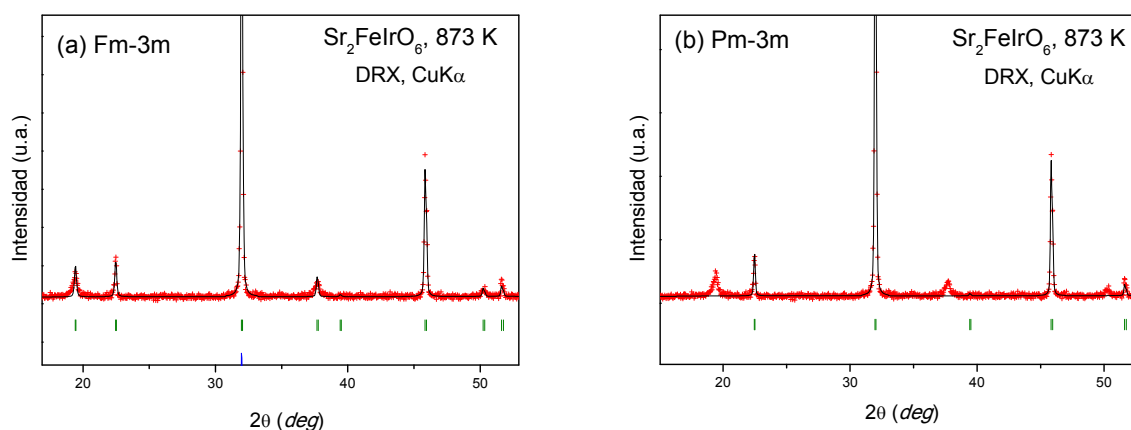


Figura IV.28. Diagramas de DRX de la estructuras de  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  refinados en los grupos espaciales cúbicos (a)  $Fm-3m$  y (b)  $Pm-3m$ .

En el análisis Rietveld final, se refinaron los factores de ocupación de los oxígenos, obteniendo en todos los casos fases sin deficiencia aniónica. Además se evaluó el grado de inversión en el sitio B, resultando para todos los compuestos un porcentaje de orden superior al 84%, que puede estar relacionado con la diferencia de tamaños de radio iónicos entre el Ir y M en los compuestos  $M = \text{In}$  y  $\text{Sc}$  ( $\Delta r \sim 0.2 \text{ \AA}$ ), y sin embargo, para el caso de las fases  $M = \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ , donde la diferencia de radios iónicos es del orden de  $0.05 \text{ \AA}$ , la estructura ordenada es posible debido a la fuerte la covalencia de los enlaces Ir-O, como se explicó anteriormente. Estas estructuras se definen, por tanto, como una red de octaedros  $\text{MO}_6$  e  $\text{IrO}_6$  dispuestos de manera alterna a lo largo de las tres direcciones del espacio, inclinados en antifase a lo largo de la direcciones  $[100]$  y  $[010]$  de la celda pseudocúbica y en fase a lo largo de la dirección  $[001]$ ; sistema de *tilting* correspondiente a la notación de Glazer  $a^-a^-c^+$ . La Figura IV.29 muestra el buen ajuste entre los datos experimentales y los calculados y en las Tablas IV.7 y IV.8 se resumen los parámetros obtenidos del refinamiento (parámetro de red, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad) y las distancias y ángulos de enlace de todas las muestras.

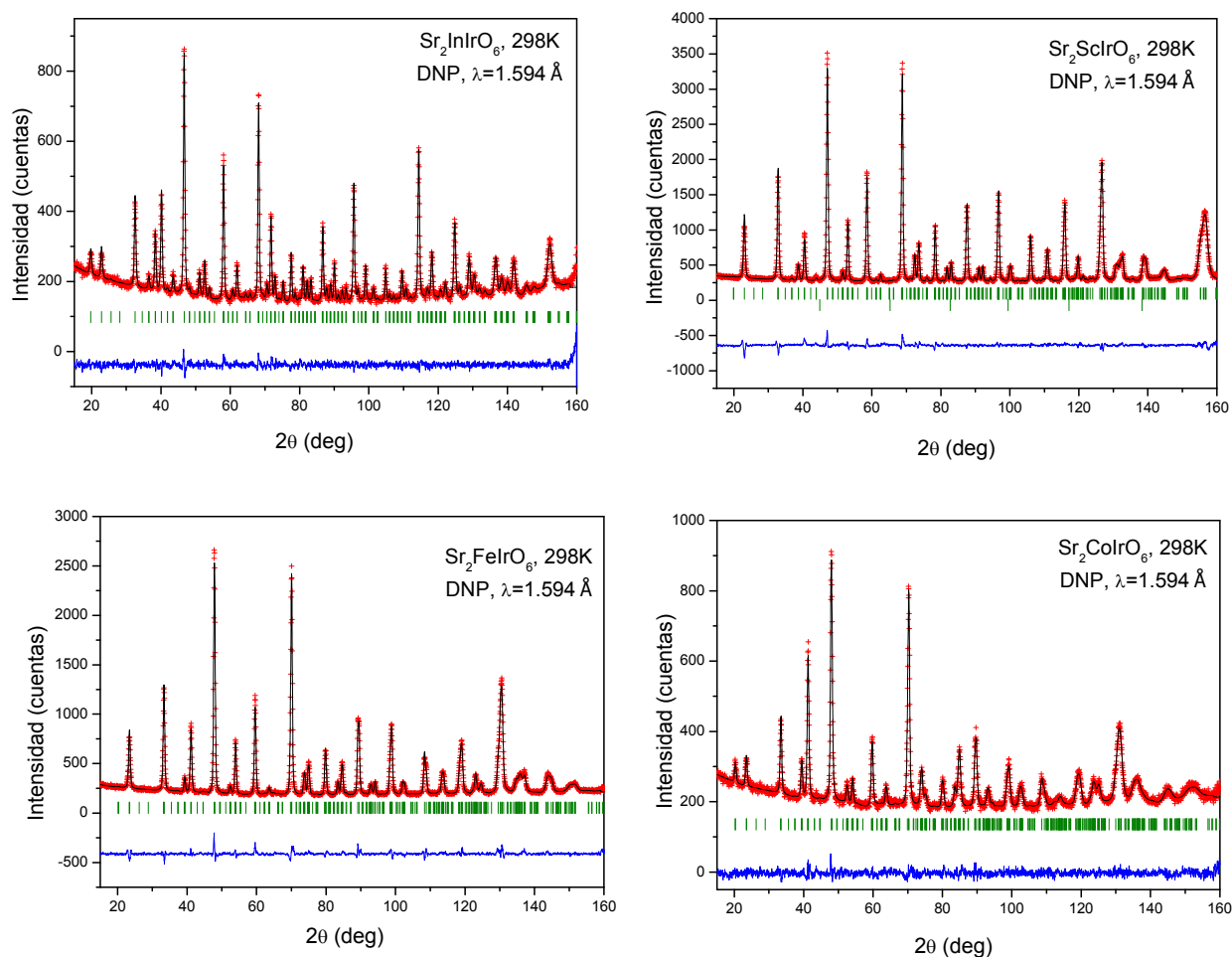


Figura IV.29. Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{MnIrO}_6$  ( $M = \text{In, Sc, Fe y Co}$ ) a partir de los datos obtenidos en el difractor D2B (ILL) a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg (líneas verdes). Para  $M = \text{Sc}$ , la segunda serie de reflexiones de Bragg corresponde al V del portamuestras.

Tabla IV.7. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad para los compuestos  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$  (M= In, Sc, Fe y Co) obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 K.

	$\text{Sr}_2\text{InIrO}_6$	$\text{Sr}_2\text{ScIrO}_6$	$\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$	$\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$
R(VI)	0.800	0.745	0.645	0.610
a (Å)	5.6939(4)	5.65879(12)	5.57455(16)	5.5655(5)
b (Å)	5.6858(4)	5.63661(12)	5.54686(15)	5.5360(4)
c (Å)	8.0430(5)	7.97042(20)	7.83890(20)	7.8123(6)
$\beta$ (°)	89.9392(9)	89.9855(9)	90.0195(14)	90.050(2)
V (Å <sup>3</sup> )	260.38(3)	254.23(1)	242.38(1)	240.70(3)
<b>Sr<sub>4e</sub> (x y z)</b>				
x	0.996(1)	0.9990(9)	0.9996(9)	0.9966(14)
y	0.0254(8)	0.0058(10)	0.0095(13)	-0.008(3)
z	0.246(2)	0.250(2)	0.250(3)	0.249(2)
B (Å <sup>2</sup> )	0.908(13)	0.742(9)	0.650(16)	0.62(3)
<b>M<sub>2d</sub> (½ 0 0)</b>				
Occ. (M/Ir) <sub>2a</sub>	0.89(3)/0.11(3)	0.91(1)/0.09(1)*	0.84(1)/0.16(1)*	0.85(2)/0.17(2)
B (Å <sup>2</sup> )	0.67(3)	0.58(9)	0.17(13)	0.48(2)
<b>Ir<sub>2c</sub> (½ 0 ½)</b>				
Occ (Ir/M) <sub>2b</sub>	0.89(3)/0.11(3)	0.91(1)/0.09(1)*	0.84(1)/0.16(1)*	0.85(2)/0.17(2)
B (Å <sup>2</sup> )	0.303(16)	0.39(10)	0.62(13)	0.48(2)
<b>O1<sub>4e</sub> (x y z)</b>				
x	0.0719(17)	0.0461(6)	0.0422(7)	0.0516(11)
y	0.4898(13)	0.4990(14)	0.500(2)	0.507(4)
z	0.2414(16)	0.248(3)	0.251(4)	0.2438(19)
B (Å <sup>2</sup> )	1.13(2)	1.01(4)	0.90(7)	0.67(6)
<b>O2<sub>4e</sub> (x y z)</b>				
x	0.7331(15)	0.7430(14)	0.7337(17)	0.732(3)
y	0.2822(19)	0.2593(17)	0.263(2)	0.267(3)
z	0.0304(15)	0.0194(9)	0.0252(12)	0.024(2)
B (Å <sup>2</sup> )	0.81(3)	0.89(6)	0.71(11)	0.67(16)
<b>O3<sub>4e</sub> (x y z)</b>				
x	0.2000(14)	0.2250(11)	0.250(2)	0.253(3)
y	0.215(2)	0.2276(15)	0.250(4)	0.255(4)
z	0.9658(13)	0.9704(7)	0.9831(14)	0.985(3)
B (Å <sup>2</sup> )	1.11(4)	0.38(6)	0.91(10)	1.18(16)
<b>Factores de fiabilidad</b>				
$\chi^2$	1.16	2.92	2.52	1.18
Rp (%)	2.51	2.95	3.21	2.54
Rwp (%)	3.16	3.78	4.12	3.19
Rexp (%)	2.93	2.21	2.59	2.94
R <sub>I</sub> (%)	2.58	3.41	2.54	3.57

\*Factores de ocupación refinados por DRX y fijados en el refinamiento de neutrones

Tabla IV.8. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$  [M= In, Sc, Fe y Co) obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 K.

	$\text{Sr}_2\text{InIrO}_6$	$\text{Sr}_2\text{ScIrO}_6$	$\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$	$\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$
<b>Poliedro SrO</b>				
Sr-O1	3.076(9)	2.869(10)	2.836(13)	2.70(3)
Sr-O1	2.676(9)	2.793(10)	2.731(13)	2.87(3)
Sr-O1	3.243(13)	3.085(6)	3.021(6)	3.053(10)
Sr-O1	2.469(13)	2.575(6)	2.555(6)	2.516(10)
Sr-O2	2.719(16)	2.742(14)	2.698(19)	2.75(2)
Sr-O2	2.617(16)	2.680(14)	2.582(19)	2.51(2)
Sr-O2	3.220(16)	2.996(14)	3.025(20)	2.98(2)
Sr-O2	2.873(18)	2.876(15)	2.82(2)	2.85(2)
Sr-O3	2.753(17)	2.857(14)	2.85(2)	2.90(3)
Sr-O3	3.389(16)	3.141(14)	2.90(2)	2.82(3)
Sr-O3	2.454(16)	2.535(13)	2.71(2)	2.67(3)
Sr-O3	2.854(15)	2.783(13)	2.66(2)	2.68(3)
<Sr-O> <sub>8 short</sub>	2.677(15)	2.729(11)	2.69(2)	2.69(2)
<b>Octaedro MO<sub>6</sub></b>				
M-O1 (x2)	2.120(13)	2.03(2)	1.97(3)	2.023(15)
M-O2 (x2)	2.097(10)	2.013(9)	1.966(10)	1.971(17)
M-O3 (x2)	2.119(9)	2.031(7)	1.970(18)	1.974(20)
<M-O>	2.112(10)	2.02(1)	1.97(2)	1.99(2)
<b>Octaedro IrO<sub>6</sub></b>				
Ir-O1 (x2)	1.986(13)	1.99(2)	1.98(3)	1.926(15)
Ir-O2 (x2)	1.975(10)	1.995(9)	1.993(10)	1.981(17)
Ir-O3 (x2)	1.999(10)	2.009(8)	1.971(18)	1.959(20)
<Ir-O>	1.986(11)	1.99(1)	1.98(2)	1.97(2)
M-O1-Ir	156.7(5)	165.1(10)	166.3(13)	163.1(6)
φ	11.65	7.5	6.9	8.5
M-O2-Ir	162.2(4)	170.4(4)	166.7(4)	166.5(7)
φ	8.9	4.8	6.6	6.7
M-O3-Ir	155.4(4)	162.8(3)	172.3(7)	172.9(8)
φ	12.3	8.6	3.8	3.5
O1-M-O2	91.6(7)	90.8(10)	88.8(13)	89.1(11)
O1-M-O3	89.3(7)	91.1(11)	91.0(15)	86.9(13)
O2-M-O3	94.8(6)	94.2(5)	92.7(12)	94.3(14)
O1-Ir-O2	91.1(8)	91.0(10)	89.4(13)	91.8(11)
O1-Ir-O3	89.6(8)	91.8(11)	91.0(15)	88.1(13)
O2-Ir-O3	87.0(6)	87.2(5)	86.0(11)	95.5(13)
<b>Valencias de enlace</b>				
Sr	+1.92	+1.84	+2.15	+2.15
M	+3.40	+3.77	+3.49	+2.75
Ir	+4.96	+4.91	+5.05	+5.18

Las distancias de enlace medias  $\langle \text{Sr-O} \rangle$ ,  $\langle \text{M-O} \rangle$  e  $\langle \text{Ir-O} \rangle$  coinciden muy bien con las correspondientes distancias calculadas a partir de la suma de los radios de Shannon<sup>17</sup>: 2.68, 2.20, 2.15, 2.05, 2.01 y 1.97 Å para los enlaces Sr-O, In-O, Sc-O, Fe-O, Co-O e Ir-O respectivamente. Este hecho sugiere la presencia de estados de oxidación +3/+5 para los pares M/Ir. De manera general, las distancias  $\langle \text{M-O} \rangle$  (2.11(1) Å, 2.05(1) Å, 1.97(2) Å, 1.99(2) Å respectivamente) son ligeramente inferiores a las distancias teóricas, mientras que las de  $\langle \text{Ir-O} \rangle$  (1.99-1.97 Å) son un poco superiores; este hecho se explica teniendo en cuenta la presencia de cierto desorden catiónico en B. Los poliedros SrO están altamente distorsionados y la coordinación efectiva en torno a los cationes  $\text{Sr}^{2+}$  se reduce a ocho, así en la Tabla IV.8 se muestran las distancias medias Sr-O calculadas a partir de las ocho distancias más cortas. Los octaedros  $\text{MO}_6$  e  $\text{IrO}_6$  presentan distancias ecuatoriales y apicales similares, de manera que se pueden considerar cuasi regulares. La diferencia de distancias medias entre ambos tipos de octaedros ( $\text{MO}_6$  e  $\text{IrO}_6$ ) concuerda con el tamaño relativo de los cationes y además, con el grado de desorden observado, si bien cuanto mayor es el porcentaje de inversión más similares son las distancias de los octaedros de B y B'.

Al comparar los parámetros estructurales de todas las muestras, se observa que los parámetros de red, y por tanto, el volumen de la celda unidad, se expanden a medida que aumenta el radio iónico de  $\text{M}^{3+}$ . Por otro lado, la variación de las distancias interatómicas en función del radio de  $\text{M}^{3+}$  parece independiente en el caso de las distancias de enlace  $\langle \text{Sr-O} \rangle$  e  $\langle \text{Ir-O} \rangle$ , sin embargo, los enlaces  $\langle \text{M-O} \rangle$  presentan una variación lineal con el radio iónico, como cabía esperar.

A partir del modelo de valencia de enlace de Brown se han estimado las valencias de enlace de los cationes Sr, M e Ir (Tabla IV. 8). La valencia del Sr es en todos los casos próxima a +2, siendo un poco inferior en el caso de los cationes M de mayor tamaño (In y Sc) y un poco superior para el Fe y el Co. Los estados de oxidación de los metales In, Sc y Fe son superiores a +3, sugiriendo que los correspondientes enlaces M-O se encuentran bajo cierta compresión estructural; en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ , la valencia es inferior a +3 para el catión de cobalto, lo que sugiere la presencia de cationes  $\text{Co}^{2+}$ , acompañados de cierto nivel de valencia mixta  $\text{Ir}^{5+}/\text{Ir}^{6+}$ , según el equilibrio  $\text{Co}^{3+} + \text{Ir}^{5+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Ir}^{6+}$ , que estaría bastante desplazado hacia la izquierda. Para el compuesto B= Co la valencia de los cationes iridio determinada por el método de Brown es efectivamente algo mayor de 5+; para el resto de los compuestos el Ir presenta un valor en torno a +5.

Para el compuesto  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  se realizaron experimentos de DRX a diferentes temperaturas: 298, 673, 873, 923, 973, y 1173 K. La evolución térmica de la estructura cristalina, obtenida a partir del análisis Rietveld de las estructuras, sigue la misma secuencia que en el compuesto de Ni:  $P2_1/n \rightarrow I4/m \rightarrow Fm\bar{3}m$ . En la Figura IV.30 se representan los parámetros de red en función de la temperatura. Los valores de los parámetros de red  $a$  y  $b$  se van aproximando a medida que aumenta la temperatura, hasta que a 873 K tiene lugar la primera transición de fase y la estructura cristaliza en el grupo espacial  $I4/m$  donde  $a=b$ . A temperaturas más elevadas, se observa que  $a$  se aproxima a  $c$ , hasta que finalmente, se obtiene una estructura con simetría cúbica (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ).

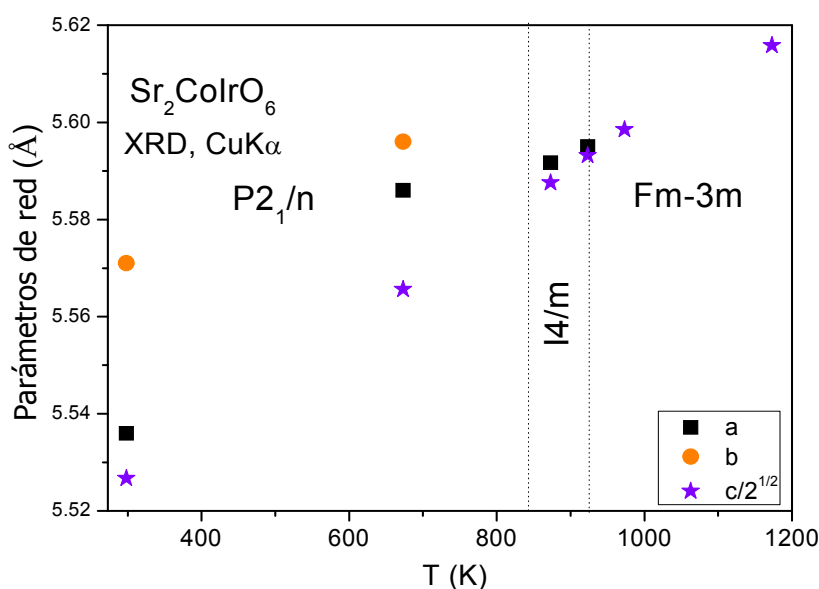


Figura IV.30. Evolución térmica de los parámetros de red del compuesto  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ .

#### IV.3.2.2. Propiedades magnéticas

El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras  $\text{Sr}_2(\text{M}^{3+}\text{Ir}^{5+})\text{O}_6$   $\text{M} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe},$  y  $\text{Co}$  permite determinar el valor de la magnetización de saturación ( $M_s$ ) y la temperatura de orden magnético, proporcionando información sobre el comportamiento magnético de estos compuestos, que se puede contrastar posteriormente con los correspondientes resultados obtenidos por DNP. En todos los compuestos, el iridio se encuentra en un estado de oxidación pentavalente, donde cabe esperar, debido al fuerte campo del cristal presente en los metales

5d, que presente una configuración electrónica de bajo espín<sup>42</sup>  $t_{2g}^4$ . En el estado fundamental, el Ir (V) es un catión no magnético con  $j = 0$ . El diagrama de niveles de energía para esta configuración se muestra en la Figura IV.31.<sup>22</sup> De acuerdo con la teoría de Kotani<sup>43</sup> el momento magnético del  $\text{Ir}^{5+}$  en configuración bajo espín, varía con la temperatura según la expresión  $\mu_{\text{eff}}^2 = kT/\alpha$  donde  $\alpha$  es la constante de acoplamiento espín-órbita y  $k$  la constante de Boltzman.

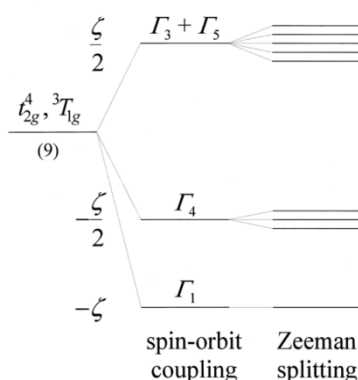


Figura IV.31. Esquema de los niveles de energía para iones con configuración espín  $t_{2g}^4$ .

En la Figura IV.32 se representa la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Los compuestos  $\text{Sr}_2\text{InIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{ScIrO}_6$  presentan un comportamiento paramagnético hasta aproximadamente 4 K. A pesar de que el momento magnético del  $\text{Ir}^{5+}$  no debería contribuir a la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, se observa un incremento de la misma al decrecer la temperatura, fenómenos observados anteriormente en otros compuestos,<sup>21,44</sup> y que se atribuye a la presencia de cationes  $\text{Ir}^{4+}$ . En ambos óxidos se observa una transición magnética a 227 y 350 K respectivamente, relacionada con algún tipo de orden magnético local. En estas regiones los momentos magnéticos de los cationes  $\text{Ir}^{4+}$  interaccionan cooperativamente dando lugar a una pequeña discontinuidad en curva de la susceptibilidad, característica de un comportamiento ferromagnético.

La evolución térmica de la susceptibilidad de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  presenta transiciones antiferromagnéticas con temperaturas de Néel ( $T_N$ ) de 116 K y 60 K respectivamente. El orden magnético en estos compuestos está dominado por el acoplamiento antiparalelo de los espines de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Co}^{3+}$ .



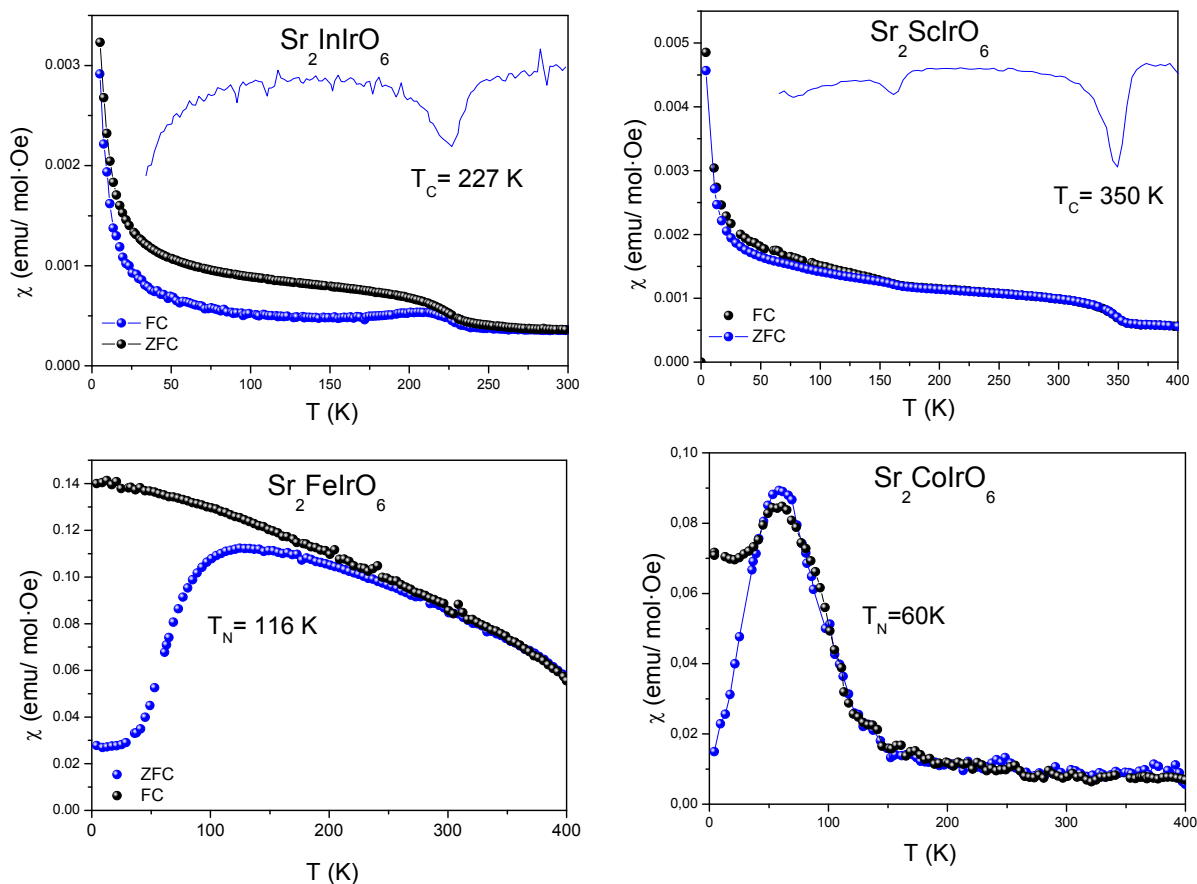


Figura IV.32. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ ) medidos a 0.1 T.

El análisis de la región paramagnética sólo es posible en el caso del compuesto  $\text{M} = \text{Co}$ . En la Figura IV.33 se representa la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura y el ajuste de la curva a la ley de Curie –Weiss. El valor negativo de la temperatura de Weiss confirma el predominio de interacciones antiferromagnéticas; además, el momento magnético efectivo, obtenido como  $2.82\sqrt{C}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 4.90 \mu_B$ ) es exactamente igual al momento magnético calculado para un catión  $d^6$  de alto spin ( $\mu_{\text{calc}} = 4.89 \mu_B$ ).

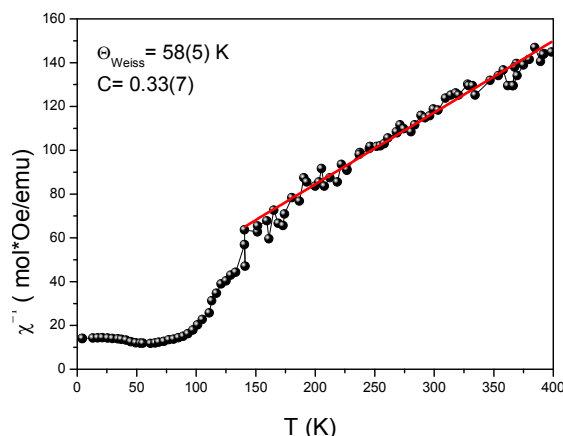
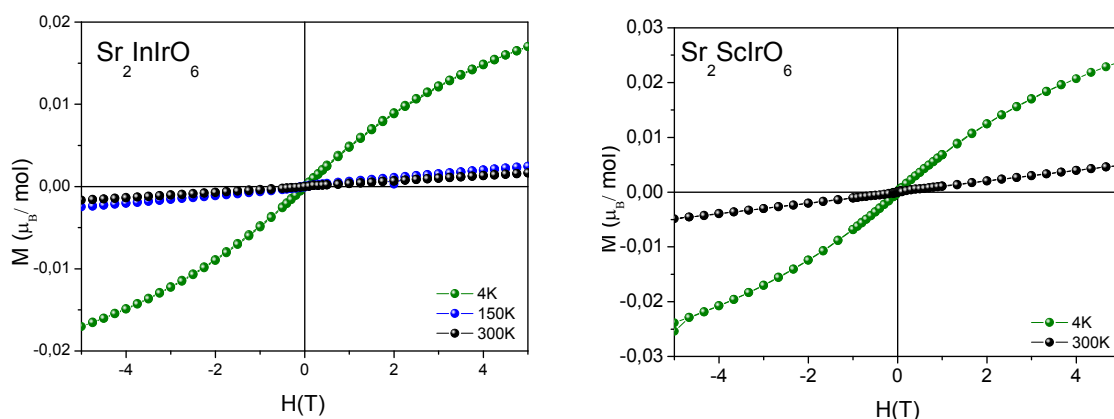


Figura IV.33. Inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y ajuste de la ley de Curie-Weiss para el compuesto  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$

Las gráficas de magnetización frente al campo aplicado (Figura IV.34) muestran comportamientos similares en el caso de  $M = \text{In}$  y  $\text{Sc}$ , donde se observa una magnetización muy pequeña, probablemente debido a la polarización de los entornos por los clusters ferromagnéticos. Por otro lado, se observa un comportamiento similar en el caso de los compuestos  $M = \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ . A 4 K, ambos óxidos presentan curvas con formas características de materiales ferromagnéticos, incluso en la fase  $M = \text{Fe}$  se observa histéresis. Como se verá en el siguiente apartado, el momento magnético de ambos compuestos tiene una componente ferromagnética, que es la responsable de esta respuesta de la magnetización frente al campo. A 300 K, en el  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  se sigue observando cierto carácter ferromagnético, sin embargo, en el caso de  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  la curva se aproxima a una línea recta, compatible con un comportamiento paramagnético.



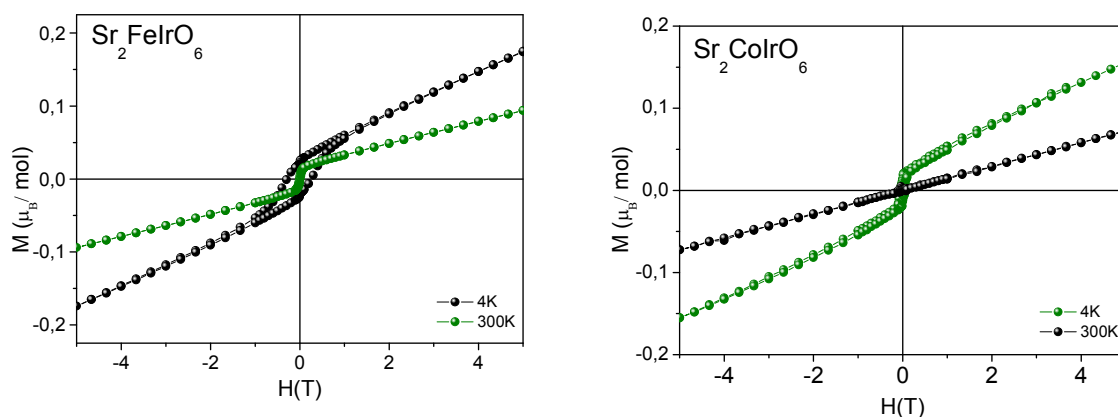


Figura IV.34. Magnetización en función del campo magnético aplicado a 4, 150 y 300 K para los compuestos  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$   $\text{M} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ .

#### IV.3.2.3. Estructura magnética

La determinación de las estructuras magnéticas de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ , y el análisis de su evolución térmica se llevó a cabo a partir de una serie de diagramas de DNP recogidos en el instrumento D1B ( $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ ) en el rango de temperatura 2-270 K ( $\text{M} = \text{Fe}$ ) y 2-200 K ( $\text{M} = \text{Co}$ ). En la Figura IV.35 se observa, a bajos ángulos, la aparición de nuevas reflexiones a medida que la temperatura decrece, indicando la existencia de orden antiferromagnético. Los picos magnéticos se indexan mediante el vector de propagación  $k = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ . Del análisis de los datos, utilizando el programa BasIreps, resultan dos posibles modelos compatibles con los diagramas experimentales: en el primer caso, los átomos magnéticos presentes en la celdilla unidad,  $\text{Fe1/Co1} (0, \frac{1}{2}, 0)$  y  $\text{Fe2/Co2} (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$  se acoplarían como  $m_{1x} = -m_{2x}$ ,  $m_{1y} = m_{2y}$  y  $m_{1z} = -m_{2z}$ , y en el segundo modelo como  $m_{1x} = m_{2x}$ ,  $m_{1y} = -m_{2y}$  y  $m_{1z} = m_{2z}$ . La contribución magnética debido a los átomos de Ir no se ha considerado por ser demasiado débil para ser detectada. En ambos compuestos, los dos modelos magnéticos obtenidos conducen a un buen ajuste entre las intensidades magnéticas calculadas y observadas.

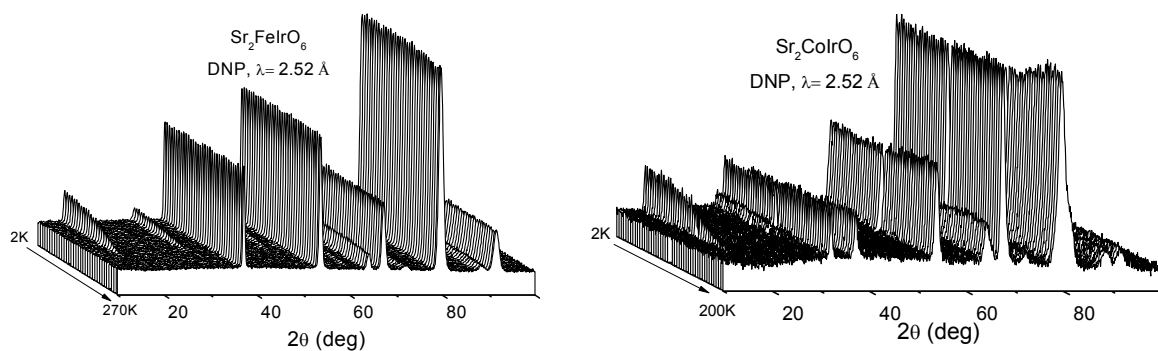


Figura IV.35. Evolución térmica de los diagramas de difracción de neutrones para los compuestos  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  recogidos secuencialmente en el instrumento D1B (ILL-Grenoble).

Del refinamiento Rietveld final de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ , incluyendo la fase cristalográfica y magnética, se obtienen buenos ajustes con factores de discrepancia del 11.9 % y 10.72 % y del 8.08% y 8.05 % para los dos posibles sistemas de acoplamientos de las fases  $M = \text{Fe}$  y  $\text{Co}$  respectivamente (Figura IV.36). Las componentes del momento magnético refinadas a lo largo de las tres direcciones cristalográficas y el momento magnético resultante se muestran para ambos tipos de acoplamientos en la Tabla IV.9. El esquema de las diferentes estructuras magnética se ilustran en las Figuras IV.37 y IV.38.

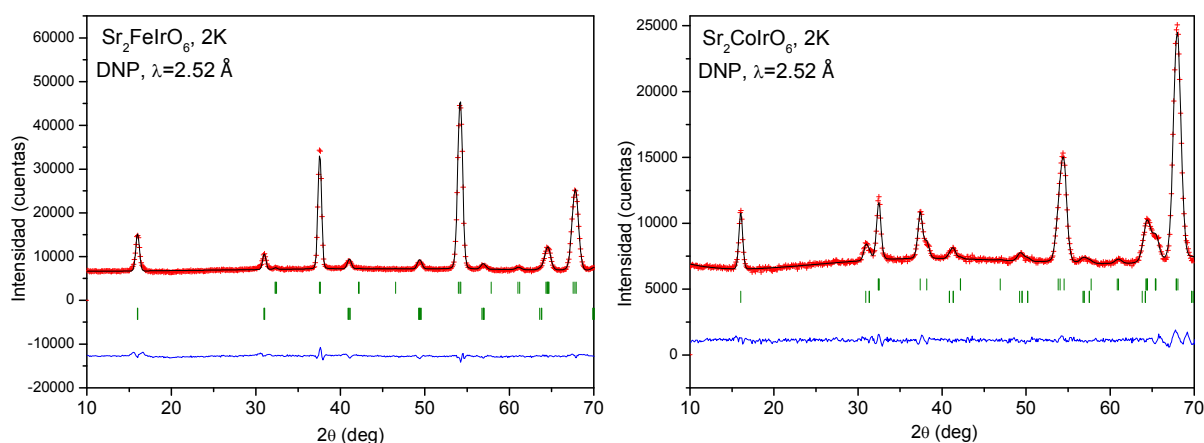
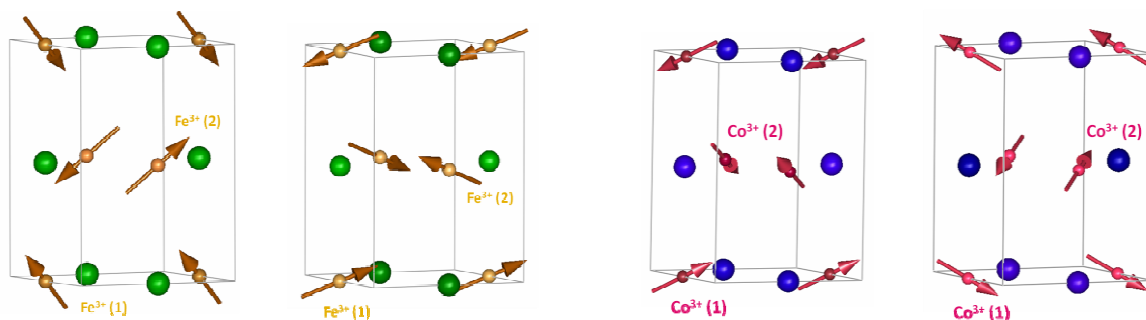


Figura IV.36. Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  a partir de los datos de DNP obtenidos en el difractómetro D1B (ILL) a 2K. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg correspondientes a la estructura cristalográfica (primera fila de líneas verdes) y a la estructura magnética (segunda fila de líneas verdes).

Tabla IV. 9. Momentos magnéticos de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  obtenidos del refinamiento de la estructura magnética utilizando dos modelos (I y II) de acoplamiento magnético de espines.

$\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$				$\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$			
I		II		I		II	
$m_x(1) = -m_x(2)$	0.6(6)	$m_x(1) = m_x(2)$	-0.9(2)	$m_x(1) = -m_x(2)$	1.4(2)	$m_x(1) = m_x(2)$	1.4(2)
$m_y(1) = m_y(2)$	2.6(4)	$m_y(1) = -m_y(2)$	1.9(2)	$m_y(1) = m_y(2)$	1.8(1)	$m_y(1) = -m_y(2)$	1.7(2)
$m_z(1) = -m_z(2)$	1.0(8)	$m_z(1) = m_z(2)$	1.8(2)	$m_z(1) = -m_z(2)$	0.8(2)	$m_z(1) = m_z(2)$	-0.8(2)
$m_T$	2.8	$m_T$	2.8	$m_T$	2.4	$m_T$	2.3


 Figura IV. 37. Esquema de las estructuras magnéticas, en ambos modelos de acoplamiento de espines, de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  (izquierda) y  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  (derecha).

La estructura magnética de ambos compuestos se puede describir como planos [001] de cationes Fe/Co, con los espines acoplados antiferromagnéticamente, intercaladas con los planos que contienen cationes Ir.

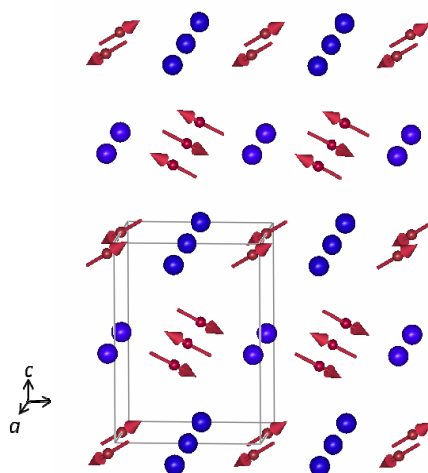


Figura IV. 38. Diagrama esquemático del orden relativo de los momentos magnéticos de los átomos de Fe/Co.

Los diagramas de DNP de las fases M= In y Sc, medidas a 2 K en el instrumento D2B (ILL), no muestran ningún cambio con respecto a los correspondientes diagramas de temperatura ambiente (Figura IV.39). A pesar de que las medidas magnéticas muestran cierta presencia de ferromagnetismo, el momento magnético de los cationes iridio está por debajo del límite de detección de los neutrones y por tanto, no se observan cambios.

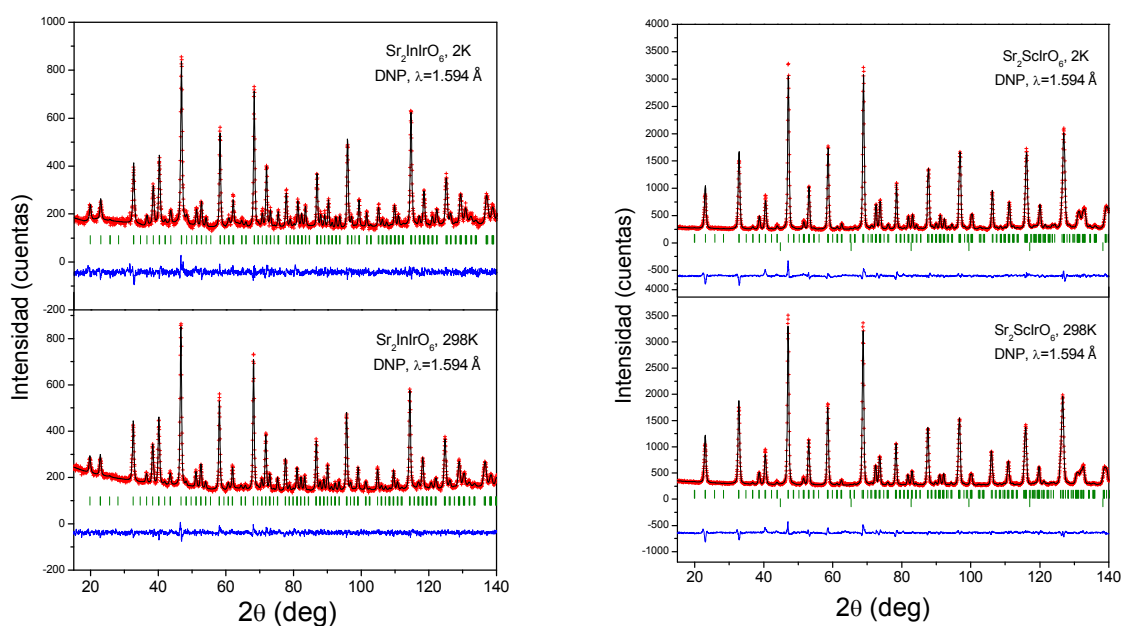


Figura IV.39. Comparación de los diagramas de DNP medidos en el instrumento D2B (ILL) a temperatura ambiente y a 2K para los compuestos  $\text{Sr}_2\text{InIrO}_6$  (izquierda) y  $\text{Sr}_2\text{ScIrO}_6$  (derecha).

#### IV.3.2.4. Espectroscopía de absorción de rayos-x (XANES)

##### Borde de absorción K de Co

Las funciones de borde K cercano de los metales de transición  $3d$  están relacionadas con las transiciones del estado  $1s$  a los estados superpuestos  $4p$ . A pesar de las variaciones que existen en las funciones de borde cercano para diferentes estructuras cristalinas, los desplazamientos sistemáticos de energía de las funciones K y la variación de las intensidades puede ser un buen indicador de los estados de oxidación en los metales  $3d$ . En la Figura IV.40 se observa que el desplazamiento químico de la función Co-K del compuesto  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  se encuentra muy próximo al estándar de  $\text{Co}^{3+}$ - $\text{LaCoO}_3$ . Los espectros de los patrones de  $\text{Co}^{4+}$  ( $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ) y de  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{CoO}$  y  $\text{La}_2\text{CoVO}_6$ ) están desplazados hacia energías superiores e

inferiores respectivamente. Por tanto, se puede afirmar que el estado de oxidación del catión Co es  $3^+$  en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ .

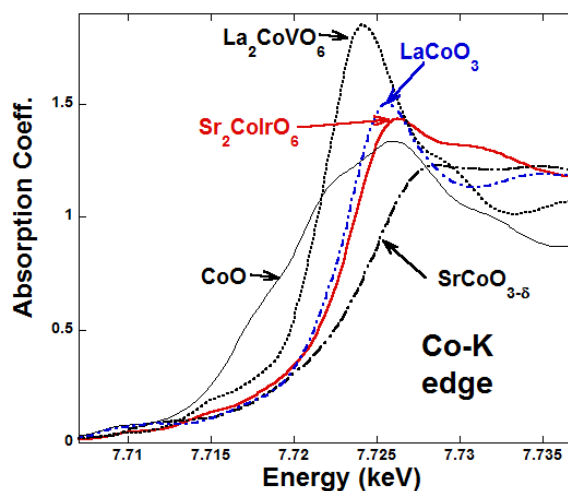


Figura IV.40. Función borde Co-K del compuesto  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$  comparado con los espectros de los patrones  $\sim\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{LaCoO}_3$  y  $\text{Co}^{2+}$   $\text{CoO}$  y  $\text{La}_2\text{CoVO}_6$  donde el Co está coordinado octaédricamente.

### *Borde de absorción K de Fe*

En la Figura IV.41 se observa la línea borde-K del Fe para el compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  junto con varios compuestos de Fe, que actúan como patrones. De la misma manera que en el ejemplo del Co, el espectro del patrón  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeO}$  and  $\text{LiFePO}_4$ ) aparece a energías muy inferiores respecto al espectro del patrón  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{LaSrFeO}_4$ ). El espectro correspondiente al patrón  $\text{Fe}^{4+}$  ( $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ) presenta un desplazamiento en energía muy sutil, sin embargo, se observa una disminución sustancial de la intensidad del pico principal en el borde. Merece la pena comparar este efecto con el espectro de la Figura IV.40 correspondiente a  $\text{Co}^{3+}/\sim\text{Co}^{4+}$ . En ambos casos se observa el mismo comportamiento debido a que el estado tetravalente en ambos elementos, normalmente, lleva asociados efectos de covalencia. La similitud entre el desplazamiento y la forma de la función borde de los compuestos  $\text{LaSrFeO}_4$  y  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  permiten concluir en que el Fe adopta un estado de oxidación trivalente.

Las funciones pre-borde en los bordes K de los metales de transición  $3d$  son debidas a transiciones cuadrupolares permitidas entre los estados finales  $d$  o debido a transiciones

dipolo permitidas por hibridación en los estados  $d/p$ -ligando. La estructura de estas funciones pre-borde varía con la estructura de los estados  $d$ , que dependen de los diferentes estados de valencia. Al incrementar la valencia (disminución de la ocupación de los orbitales  $d$ ) el área y el centro de la curva de las funciones pre-borde normalmente aumentan.

La región de la función pre-borde K del Fe es de gran utilidad para identificar el estado de oxidación de este elemento. En la parte inferior de la Figura IV.41 se muestra una vista expandida de la función pre-borde K del Fe. El parecido en energía e intensidad de las funciones pre-borde de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  y  $\text{LaSrFeO}_4$  y las diferencias con respecto a los espectros de los compuestos con valencias superior e inferior se observa claramente en la gráfica insertada en la parte inferior de la Figura IV.41. Por tanto, y según esto, se confirma la existencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ .

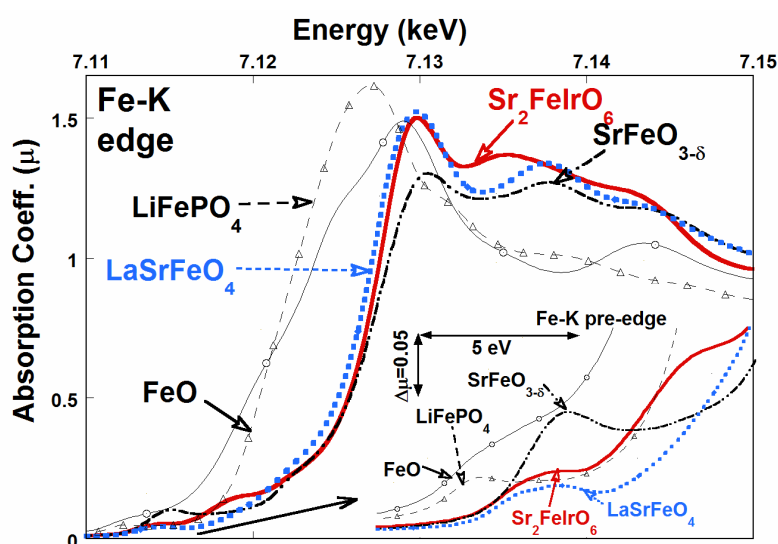


Figura IV.41. Función borde Fe-K del compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  comparado con los espectros de  $\sim\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  y  $\text{Fe}^{2+}$   $\text{FeO}$  y  $\text{LiFePO}_4$  donde el Fe está coordinado octaédricamente. La grafica insertada en la parte inferior derecha corresponde a una visión expandida de las funciones pre-borde del espectro de Fe.



*Borde de absorción  $L_3$  de Ir*

En los espectros correspondientes a compuestos de Ir en coordinación octaédrica las funciones  $t_{2g}$ -hueco suelen presentarse como un hombro poco resuelto en la zona de baja energía del espectro WL principal. En la Figura IV.42 se muestran las funciones WL borde  $L_3$  para las dobles perovskitas  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$  con  $M = \text{Ca}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$  e  $\text{In}$  junto con los espectros de los patrones Ir elemental y  $\text{IrO}_2$ . En la parte superior de la gráfica se observa cierto desplazamiento químico de los espectros  $M = \text{Ca}$  y  $\text{Zn}$  hacia energías superiores con respecto a los espectros  $M = \text{Fe}$  y  $\text{Co}$ , mientras que el espectro del compuesto patrón  $\text{Ir}^{4+}\text{O}_2$  está desplazado hacia energías inferiores. A la vista de los resultados de los desplazamientos químicos de los distintos compuestos se verifica la presencia de  $\text{Ir}^{5+}/\text{M}^{3+}$  en los compuestos  $M = \text{Fe}$  y  $\text{Co}$  y de  $\text{Ir}^{6+}/\text{M}^{2+}$  en las fases  $M = \text{Ca}$  y  $\text{Zn}$ .

En la parte inferior de la Figura IV.42, se comparan las funciones borde Ir- $L_3$  para  $M = \text{Ca}, \text{Sc}, \text{Fe}$  e  $\text{In}$ , junto con el compuesto patrón  $\text{Ir}^{4+}\text{O}_2$ . En primer lugar, es útil comparar los compuestos con  $\text{Ca}$  y  $\text{Sc}$ , por ser elementos adyacentes. El desplazamiento químico hacia energías superiores del  $M = \text{Ca}$  se observa claramente, además, advierte mayor intensidad en el hombro de la función WL de los compuestos  $M = \text{Ca}$ . Esta segunda observación se refuerza en la gráfica insertada de la Figura IV.42 inferior, donde la función WL de  $M = \text{Sc}$  se ha representado desplazada hacia energías mayores con el objetivo de que el máximo coincida con el correspondiente máximo de la función del compuesto  $M = \text{Ca}$ , permitiendo una mejor comparación. En la región de baja energía, se observa un exceso de intensidad en la función WL del compuesto  $M = \text{Ca}$ , por lo que los estados de oxidación  $\text{Ir}^{5+}/\text{Sc}^{3+}$  e  $\text{Ir}^{6+}/\text{Ca}^{2+}$  de ambos compuestos quedan confirmados tanto por la estructura como por el desplazamiento químico de la función WL.

Respecto al compuesto  $M = \text{In}$ , se observa que la función WL está desplazada a mayores energías respecto con el compuesto patrón  $\text{Ir}^{4+}\text{O}_2$  y a menores energías con respecto al espectro de  $M = \text{Sc}^{3+}$ . El hecho que el desplazamiento del espectro de este compuesto sea comparable al del  $\text{Fe}^{3+}$  sugiere la presencia de  $\text{In}^{3+}$ .

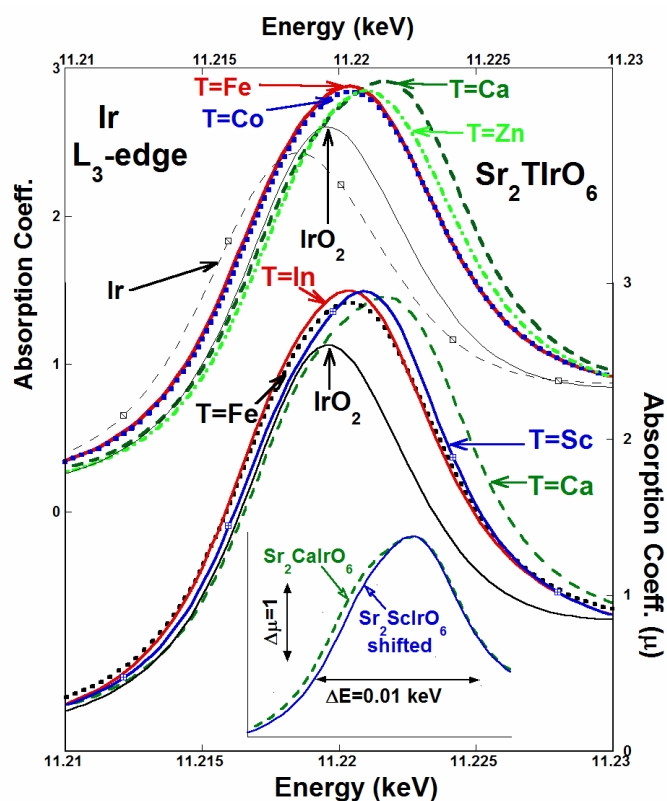


Figura IV.42. Superior: Función borde Ir-L<sub>3</sub> para los compuestos Sr<sub>2</sub>MIrO<sub>6</sub> con M=Ca, Fe, Co, y Zn junto con Ir elemental y IrO<sub>2</sub>. Inferior: Función borde Ir-L<sub>3</sub> para los compuestos Sr<sub>2</sub>MIrO<sub>6</sub> con M= Sc, Ca, In y Fe junto con IrO<sub>2</sub>. Gráfica insertada en la parte inferior: Comparación de los bordes Ir-L<sub>3</sub> superpuestos de los compuestos Sr<sub>2</sub>MIrO<sub>6</sub> M =Ca y Sc. El espectro Sc-compuesto ha sido desplazado a una mayor energía hasta hacer coincidir los máximos de la función e<sub>g</sub>-hueco. El exceso de energía del espectro de Ca en la región de baja energía de la función WL se debe a un hueco extra en el orbital t<sub>2g</sub> del espectro M= Ca.

#### IV.4. PEROVSKITA Sr<sub>2</sub>(Ti<sup>4+</sup>Ir<sup>4+</sup>)O<sub>6</sub>

El objetivo de este apartado es la síntesis, caracterización y análisis de las propiedades de compuestos con cationes M<sup>4+</sup> e Ir<sup>4+</sup> en la posición B, y con ello finalizar el estudio de las perovskitas dobles con fórmula general Sr<sub>2</sub>MIrO<sub>6</sub>, para posteriormente hacer un estudio comparativo de las características estructurales de los compuestos con Ir<sup>6+</sup>, Ir<sup>5+</sup> y Ir<sup>4+</sup> y su influencia en las propiedades. De todos los compuestos tipo Sr<sub>2</sub>(M<sup>4+</sup>Ir<sup>4+</sup>)O<sub>6</sub> (M= Ti, Zr, Hf y

Sn) que se han intentado sintetizar, sólo se han obtenido fases puras en el caso de la perovskita de titanio, que es la que describimos a continuación.

#### IV.4.1. Síntesis del compuesto $\text{Sr}_2(\text{Ti}^{4+}\text{Ir}^{4+})\text{O}_6$

La preparación de perovskita  $\text{Sr}_2\text{TiIrO}_6$  se llevó a cabo por el método de los citratos: se pesaron las cantidades estequiométricas de los reactivos  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{TiC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$  y se disolvieron en ácido cítrico. Se añadió la cantidad estequiométrica de  $\text{IrO}_2$ , que se queda en suspensión, con agitación continua. Se calentó suavemente hasta la formación de una resina orgánica, que finalmente se calentó a 600 °C durante 12 h. El  $\text{IrO}_2$  no se disuelve, se queda en suspensión en la disolución acuosa de ácido cítrico. Los precursores se sometieron, posteriormente, a un tratamiento térmico a 1200°C durante 12h y se obtuvo el producto final en forma de polvo policristalino de color negro.

La muestra se caracterizó estructuralmente por DRX y NPD (D2B-ILL) a temperatura ambiente y 2 K. Además, para completar la caracterización, se midieron las propiedades magnéticas: evolución térmica de la susceptibilidad a 0.1 T y magnetización frente a campo aplicado a 5 K y 300 K. Las medidas magnéticas se realizaron en un SQUID comercial.

#### IV.4.2. Resultados del compuesto $\text{Sr}_2(\text{Ti}^{4+}\text{Ir}^{4+})\text{O}_6$

##### IV.4.2.1. Estructura cristalográfica

En la Figura IV.43 se muestra el difractograma de DRX a temperatura ambiente característico de una superestructura derivada de la perovskita. Se observan picos bien definidos e intensos y ausencia de impurezas.

Para refinar la estructura cristalográfica del  $\text{Sr}_2\text{TiIrO}_6$  a partir de los datos de DNP, recogidos en el instrumento D2B de alto flujo en Grenoble, se utiliza inicialmente el modelo monoclinico con el grupo espacial  $P2_1/n$ . Los resultados, no satisfactorios, muestran un grado de desorden de casi el 100%. La similitud de carga y tamaño de ambos cationes ( $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Ir}^{4+}$ ) da lugar a una estructura desordenada, a pesar de las posibles diferencias en la covalencia de los enlace Ti-O e Ir-O. A continuación, se refinó la estructura en una simetría ortorrómbica en el grupo espacial  $Pbnm$ . Este modelo corresponde a una perovskita desordenada donde los átomos de Sr se sitúan en la posiciones 4c (x y ¼), Ti e Ir se distribuyen al azar en los sitios 4b (½ 0 0), y los átomos de O en 4c (x y ¼) y 8d (x y z). Los parámetros de celda son  $a \approx \sqrt{2}a_0$ ,

$b \approx \sqrt{2}a_0$  and  $c \approx 2a_0$ , respecto al parámetro  $a_0$  de la perovskita ideal simple. En el último paso del refinamiento, se evaluó la ocupación de los oxígenos y se comprobó la ausencia de vacantes en la red aniónica. Los factores de desplazamiento térmico para Ti/Ir se fijaron a  $0.5 \text{ \AA}^2$  por tener ambos cationes longitudes de *scattering* de signos opuestos, y resultar muy débil el *scattering* promedio. La Figura IV.43 muestra los diagramas de DRX y NPD a temperatura ambiente.

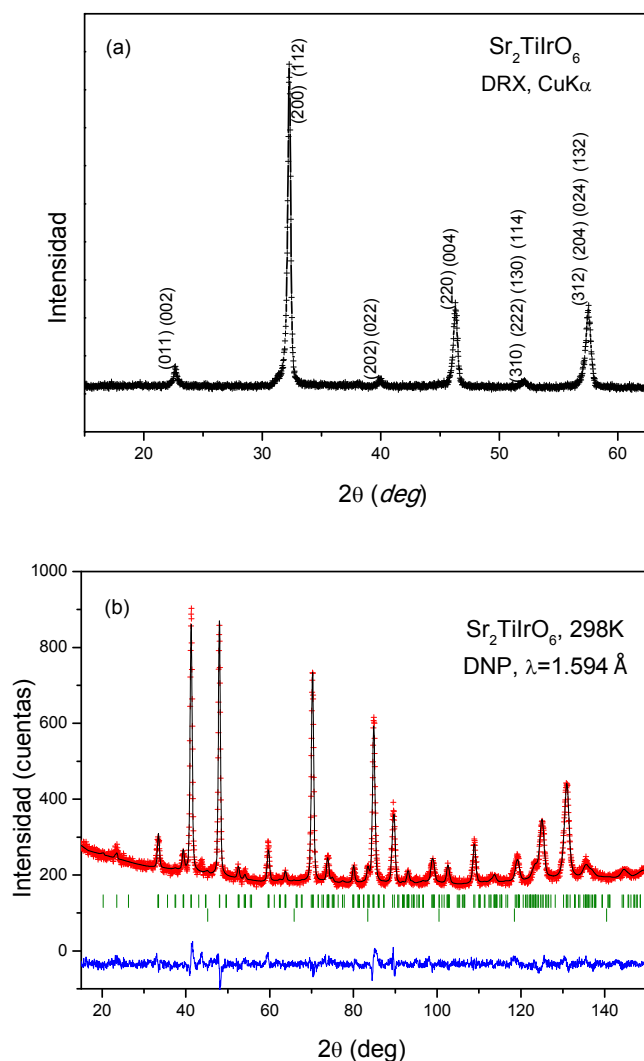


Figura IV.43. (a) Diagrama de DRX indexado en el grupo espacial  $Pbnm$ . (b) Refinamientos Rietveld de la estructura del  $\text{Sr}_2\text{TiIrO}_6$  a partir de los datos de DNP obtenidos en el difractómetro D2B (ILL) a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg de la fase principal (primera fila de líneas verdes) y de la fase vanadio procedente del portamuestras (segunda fila de líneas verdes).

En las Tablas IV.10 y IV.11 se resumen los parámetros obtenidos del refinamiento a temperatura ambiente y a 2 K. Se puede apreciar una ligera contracción de la celda unidad a bajas temperaturas, el volumen pasa de 240.89(5) a 239.94(5)  $\text{\AA}^3$ . Aparte de esto, no se observan diferencias entre los diagramas de difracción de temperatura ambiente y 2 K.

Tabla IV.10. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad para los compuestos  $\text{Sr}_2\text{TiIrO}_6$  obtenidos del refinamiento de los datos de DNP a 298 y 2 K.

	298 K	2 K
a ( $\text{\AA}$ )	5.5614(7)	5.5576(7)
b ( $\text{\AA}$ )	5.5324(6)	5.5223(7)
c ( $\text{\AA}$ )	7.8295(9)	7.8180(9)
V ( $\text{\AA}^3$ )	240.89(5)	239.94(5)
<b>Sr<sub>4c</sub>(x y ¼)</b>		
x	0.0084(17)	0.0088(16)
y	-0.0045(5)	-0.01514(14)
B ( $\text{\AA}^2$ )	0.550(8)	-0.190(7)
<b>Ti/Ir<sub>4b</sub>(½ 0 0)</b>		
B ( $\text{\AA}^2$ )	0.5	0.5
<b>O1<sub>4c</sub>(x y ¼)</b>		
x	0.0548(9)	-0.0629(9)
y	0.5032(6)	0.49960(20)
B ( $\text{\AA}^2$ )	0.568(10)	-0.083(11)
<b>O2<sub>8d</sub>(x y z)</b>		
x	0.7360(13)	0.7289(10)
y	0.257(2)	0.2626(14)
z	-0.0058(10)	-0.0080(9)
B ( $\text{\AA}^2$ )	0.850(7)	0.036(7)
<b>Factores de fiabilidad</b>		
$\chi^2$	2.04	2.93
Rp (%)	3.0	3.52
Rwp (%)	3.92	4.71
Rexp (%)	2.74	2.75
R <sub>I</sub> (%)	7.01	6.74

Tabla IV.11. Principales distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) para de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{TiIrO}_6$  obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 y 2 K.

	298 K	2 K
<b>Poliedro SrO</b>		
Sr-O1 (x1)	2.746(5)	2.709(2)
Sr-O1 (x1)	2.831(4)	2.870 (2)
Sr-O1 (x1)	2.523(11)	2.479(10)
Sr-O2 (x2)	2.671(10)	2.650(8)
Sr-O2 (x2)	2.757(10)	2.706(8)
Sr-O2 (x2)	2.762(10)	2.752(8)
Sr-O2 (x2)	2.898(10)	2.973(8)
Sr-O2 (x1)	3.039(11)	3.081(10)
<Sr-O>	2.706(9)	2.675(7)
<b>Poliedro (Ti/Ir)O<sub>6</sub></b>		
Ti/Ir -O1(x2)	1.9810(8)	1.9855(9)
Ti/Ir -O2(x2)	1.936(9)	1.930(7)
Ti/Ir -O2(x2)	1.991(9)	1.998(7)
< Ti/Ir -O>	1.969(6)	1.971(5)
Ti-O1-Ir	162.27(4)	159.72(5)
$\phi$	8.8	10.1
Ti-O2-Ir	174.5(4)	171.5(3)
$\phi$	2.7	4.2
O1-Ti/Ir-O2	95.0(5)	94.8(4)

Las distancias de enlace para Sr-O (promedio: 2.71  $\text{\AA}$ ) son ligeramente superiores a las correspondientes a la suma de los radios iónicos de Shannon de 2.68 $\text{\AA}$ . Para Ti/Ir-O las distancias (1.969  $\text{\AA}$ ) se ajustan bien a las esperadas para el par Ti-O (2.005  $\text{\AA}$ ) y son algo más cortas respecto a las esperadas para Ir<sup>4+</sup>-O, de 2.025  $\text{\AA}$ . Por ello, las valencias obtenidas por el

modelo de Brown para los iones  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$   $\text{Ir}^{4+}$  son +2.06, +3.96 y +4.59. Parece que la distribución al azar de los átomos de Ti e Ir tienen como consecuencia que éste último átomo se encuentra en sitios excesivamente escuetos, aparentando una valencia algo superior a la esperada.

#### IV.4.2.2. Propiedades magnéticas

Los resultados de las medidas de magnetización frente a la temperatura, mostrados en la Figura IV.44, revelan la presencia de orden magnético a temperaturas inferiores a 225 K. Por debajo de esta temperatura se observa una enorme divergencia entre las curvas ZFC y FC, probablemente debido a la competición de diferentes interacciones magnéticas, que impiden la existencia de orden magnético a largo alcance, dando lugar a frustración magnética. Inmediatamente por encima de la divergencia de ambas curvas se aprecia un máximo significativo en la curva ZFC que advierte la presencia de una transición antiferromagnética a  $T \approx 225$  K.

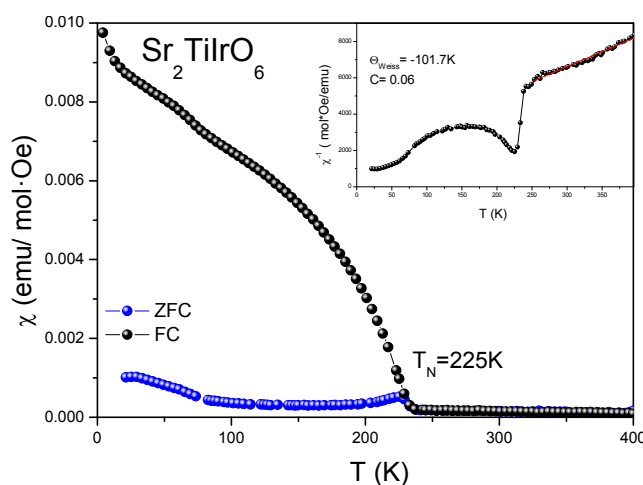


Figura IV.44. Evolución térmica de la susceptibilidad del compuesto  $\text{Sr}_2\text{TiIrO}_6$  a 0.1 T. En la gráfica insertada se muestra la inversa de la susceptibilidad y el ajuste a la ley de Curie-Weiss.

A temperaturas superiores a  $T_N$ , la inversa de la susceptibilidad magnética se ajusta a la ley de Curie-Weiss. El momento magnético efectivo, obtenido a partir de la constante de Curie, es  $0.695 \mu_B$ , valor muy por debajo al esperado ( $\sim 1.73 \mu_B$ ) para un catión  $\text{Ir}^{4+}$  con un electrón 5d desapareado ( $S=1/2$ ). Momentos magnéticos del mismo orden se han descrito en otras fases ferromagnéticas con  $\text{Ir}^{4+}$ : “9R”  $\text{BaIrO}_3$  ( $0.13 \mu_B$ ),  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  ( $0.05 \mu_B$ ),  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  ( $0.05 \mu_B$ ), y  $\text{SrIrO}_3$  ( $0.117 \mu_B$ )<sup>45</sup>. Estos valores tan reducidos sugieren que el  $\text{Ir}^{4+}$  pierde parte del

momento localizado como consecuencia de la gran extensión de los orbitales  $5d$ . El resultado es el aumento del desdoblamiento del campo del cristal y de la hibridación  $2p-5d$  entre los átomos de Ir y O. El segundo parámetro obtenido del ajuste, la temperatura de Weiss ( $\theta_{\text{Weiss}} = -101.7 \text{ K}$ ), presenta un valor negativo, indicando la presencia de interacciones antiferromagnéticas en el sistema.

Las isothermas de la magnetización, medidas a 4 K y 300 K se ilustran en la Figura IV.45. A 300 K, la curva presenta la forma característica de un comportamiento paramagnético, sin embargo, a 4 K se observa un aumento de la magnetización con el campo aplicado, sugiriendo un débil ferromagnetismo. Como se comentó antes, la estructura magnética, de existir, no se ha podido detectar por difracción de neutrones a baja temperatura, debido probablemente a la falta de coherencia a largo alcance o al débil valor del momento magnético ordenado.

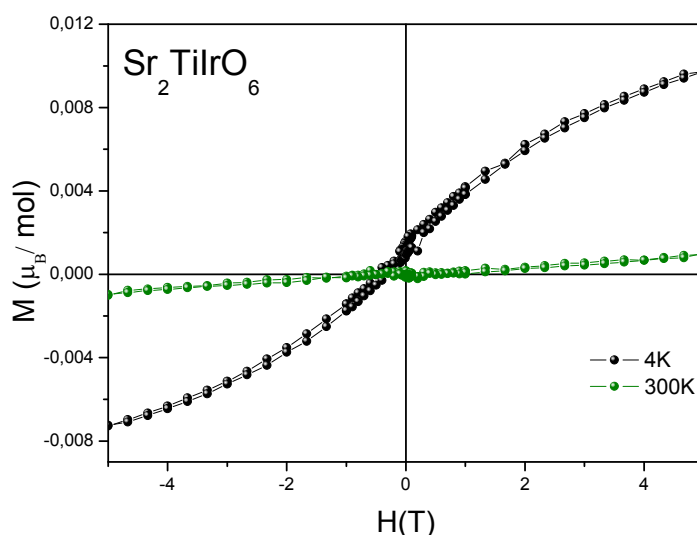


Figura IV.45. Magnetización en función del campo magnético aplicado a 4 y 300 K para el compuesto  $\text{Sr}_2\text{TiIrO}_6$ .

#### IV.5. PEROVSKITAS $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )

Algunas dobles perovskitas con fórmula  $\text{Ln}_2\text{MIrO}_6$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{y Cu}$ ) se estudiaron previamente, de forma muy sucinta, en 1965.<sup>46,47</sup> Las estructuras cristalográficas de estos óxidos se describieron en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$  para  $\text{M} = \text{Fe}$  y  $\text{Co}$  y en una red pseudocúbica para  $\text{M} = \text{Mn}$ . En el caso de  $\text{M} = \text{Ni}$ , la estructura fue definida inicialmente con simetría pseudo-cúbica<sup>1</sup> y posteriormente monoclinica.<sup>48</sup> El comportamiento magnético de este último compuesto, también en controversia en distintos trabajos, se ha descrito como ferromagnético débil y como antiferromagnético a bajas temperaturas. Mediante el presente estudio por difracción de neutrones se espera haber aportado una caracterización estructural y magnética más exhaustiva y presentar un modelo estructural definitivo para los compuestos de la serie  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), complementada con la descripción de sus propiedades magnéticas.

##### IV.5.1. Síntesis de los materiales de la serie $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$

Las perovskitas dobles de fórmula  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  se prepararon en forma policristalina por el método de los citratos. Se pesaron las cantidades estequiométricas de los reactivos de partida:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  o  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{IrO}_2$ , y se disolvieron (exceptuando  $\text{IrO}_2$ ) en una disolución acuosa de ácido cítrico con unas gotas de ácido nítrico. El  $\text{IrO}_2$  se añadió, posteriormente, quedando en suspensión con agitación continua. Tras la evaporación de la disolución, la resina resultante se secó a  $120^\circ\text{C}$  y finalmente se llevó a  $600^\circ\text{C}$  durante 12 h.

Los precursores, altamente reactivos, se calentaron al aire a  $1100^\circ\text{C}$  durante 12 h. Los compuestos finales, obtenidos como polvo cristalino de color negro, se caracterizaron inicialmente por DRX y posteriormente por DNP. Adicionalmente, se llevó a cabo la caracterización magnética y eléctrica de las muestras, utilizando para ello un SQUID y un PPMS respectivamente.

La síntesis de perovskitas con tierras raras de menos tamaño no fue posible debido a la formación de fases competitivas: pirocloro  $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  a temperaturas inferiores a  $1200^\circ\text{C}$  y descomposición en  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{IrO}_2$  a temperaturas superiores.



## IV.5.2. Resultados obtenidos para los materiales de la serie $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$

### IV.5.2.1. Estructura cristalográfica

Los diagramas de DRX revelan la presencia de fases muy cristalinas, sin fases secundarias. El análisis Rietveld de todas las fases se ha efectuado utilizando un modelo estructural monoclinico (grupo espacial  $P2_1/n$ ). La información más valiosa obtenida de este refinamiento es el cálculo del grado de orden de los cationes Ni e Ir en posición B, mediante el refinamiento de los factores de ocupación, si bien por técnicas neutrónicas no se distinguen adecuadamente ambos cationes. En los diagramas refinados de DRX, representados en la Figura IV.46, se puede apreciar cierta distorsión estructural al disminuir el tamaño de la tierra rara.

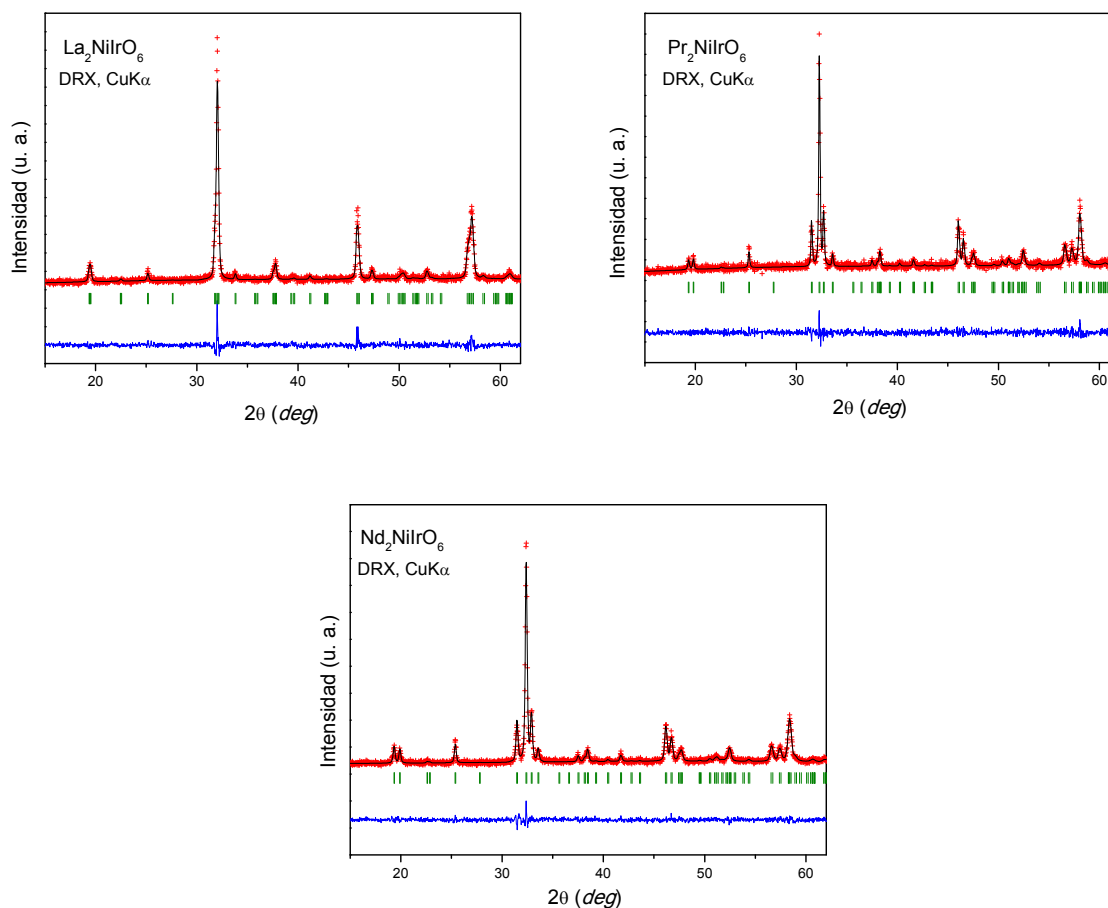


Figura IV.46. Diagramas de DRX de las estructuras de  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  refinadas en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ .

La caracterización completa de las muestras se llevó a cabo mediante DNP a temperatura ambiente y 2 K en el instrumento D2B (ILL). Las estructuras de todos los compuestos se refinaron en una celda unidad monoclinica, en el grupo espacial  $P2_1/n$ . En la Figura IV.47 se muestra el buen ajuste entre los diagramas de DNP observado y calculado; en todos los casos el factor de fiabilidad,  $R_I$ , es inferior al 3%. El refinamiento del factor de ocupación de los oxígenos confirmó la ausencia de vacantes aniónicas. Los parámetros obtenidos del refinamiento se resumen en las Tablas IV.12 y IV.13: coordenadas atómicas, parámetros de red, volumen, parámetros de fiabilidad y distancias y ángulos de enlace; el grado de desorden entre Ni e Ir se ha calculado a partir de los datos de DRX.

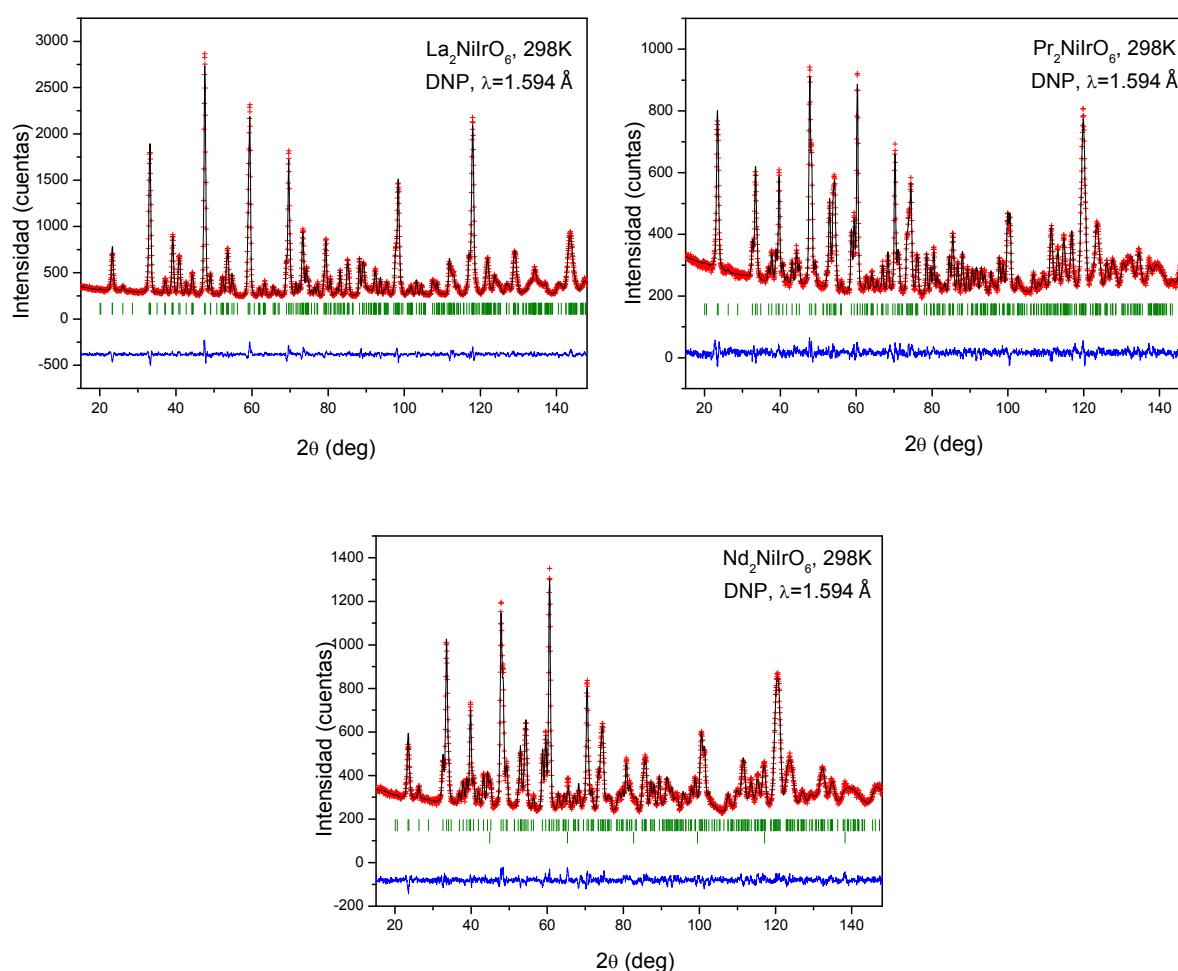


Figura IV.47. Refinamientos Rietveld de las estructuras del  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) a partir de los datos obtenidos en el difractómetro D2B (ILL) a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg de la fase principal (primera fila de líneas verdes) y de la fase vanadio procedente del portamuestras (segunda fila de líneas verdes).

Los parámetros de celdilla varían linealmente al variar el catión  $\text{Ln}^{3+}$  en posición A, sin embargo, no se manifiesta la misma tendencia creciente o decreciente en los tres parámetros de la celdilla monoclinica. Se observa una disminución del parámetro  $a$  y un aumento de los parámetros  $b$  y  $c$  al disminuir el radio iónico de la tierra rara, que da lugar a una mayor diferencia entre los valores de los parámetros  $a$  y  $b$ , sugiriendo una mayor distorsión estructural a medida que disminuye el tamaño de la tierra rara (Figura IV. 48). El volumen de la celdilla unidad disminuye linealmente desde el La al Nd.

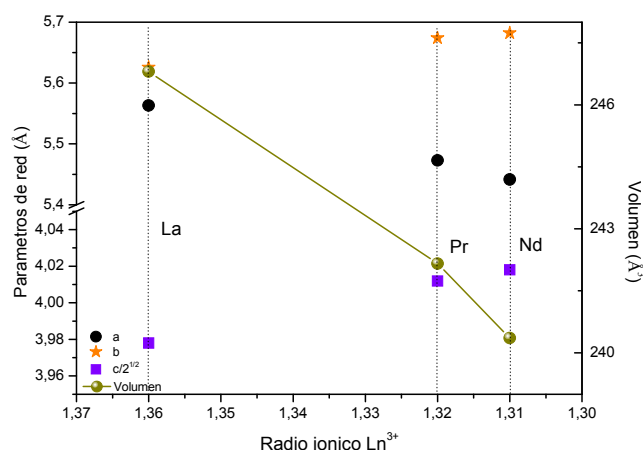


Figura IV.48. Evolución de los parámetros de red y del volumen en función del radio de la tierra rara  $\text{Ln}^{3+}$  en los compuestos  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ).

Los factores de Goldsmith calculado para los compuestos  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), usando los radios efectivos<sup>22,49</sup> de los iones  $^{XII}\text{La}^{3+}$ ,  $^{XII}\text{Pr}^{3+}$ ,  $^{XII}\text{Nd}^{3+}$ ,  $^{VI}\text{Ni}^{2+}$ ,  $^{VI}\text{Ir}^{4+}$ ,  $^{\text{V}}\text{O}^{2-}$ , son  $t=0.996, 0.982, 0.979$  respectivamente. La reducción de la simetría cúbica a medida que disminuye el radio iónico de  $\text{Ln}^{3+}$ , como consecuencia de la rotación de los octaedros  $\text{BO}_6$ , se confirma tanto con la disminución del valor de  $t$ , como con los valores de los ángulos de giro ( $\phi$ ). Este valor se puede calcular a partir de los ángulos  $\langle \text{Ni-O-Ir} \rangle$  según la fórmula,  $\phi = (180 - \langle \text{Ni-O-Ir} \rangle)/2$ . Del mismo modo que en las fases descritas anteriormente, en este grupo espacial los octaedros  $\text{NiO}_6$  e  $\text{IrO}_6$  giran en antifase a lo largo de las direcciones (100) y (010) de la celda pseudocúbica con ángulos de giro de  $13.3^\circ, 15.05^\circ, 15.9^\circ$  y  $14.3^\circ, 14.9^\circ$  y  $15.8^\circ$  respectivamente. En la dirección (001) los octaedros giran en fase con valores de inclinación de  $13.1^\circ, 16.1^\circ$  y  $16.7^\circ$ .

El poliedro  $\text{LnO}_{12}$  está ligeramente distorsionado y la coordinación efectiva se considera ocho; en el cálculo de las distancias medias se han utilizado sólo los valores inferiores a 2.85 Å. Las distancias  $\langle \text{Ln-O} \rangle$  obtenidas, mostradas en la Tabla IV.13, disminuyen al disminuir el radio iónico del catión  $\text{Ln}^{3+}$ , de manera que la contracción de este poliedro es responsable de la contracción de la celdilla unidad, ya que las distancias medias  $\langle \text{Ni-O} \rangle$  y  $\langle \text{Ir-O} \rangle$  se mantienen constantes.

Al comparar las distancias medias experimentales con las esperadas de la suma de los radios iónicos, se obtienen valores muy similares en el caso de los octaedros  $\text{NiO}_6$  e  $\text{IrO}_6$ , sin embargo, las distancia teóricas para los enlaces  $\text{Ln-O}$  de 2.76, 2.72 y 2.71 Å para La, Pr y Nd, respectivamente, son muy superiores a los promedios experimentales considerando sólo ocho enlaces, sugiriendo que en estos poliedros existe una cierta contribución de los enlaces más largos. Como se observa en la Tabla IV.13, el cálculo de valencias utilizando el modelo de valencia de Brown, satisfacen perfectamente los valores esperados para los diferentes cationes: trivalente para R, divalente para Ni y tetravalente para Ir.

Los parámetros obtenidos del refinamiento de las estructuras cristalográficas a 2 K se muestran en las Tablas IV.12 y IV.13. A baja temperatura, la celdilla unidad sufre cierta contracción, como se ilustra en los parámetros de red, y los factores de desplazamiento térmico disminuyen sustancialmente. Respecto a la estructura magnética, se observan reflexiones débiles a bajos ángulos para  $\text{Ln} = \text{Nd}$  y Pr, lo que se asocia con orden magnético a largo alcance. Sin embargo, no nos ha sido posible determinar la estructura magnética. En el caso del compuesto  $\text{Ln} = \text{La}$ , no se observa ninguna diferencia entre los diagramas recogidos a 298 y a 2 K.

Tabla IV.12. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad para los compuestos Ln<sub>2</sub>NiIrO<sub>6</sub> obtenidos del refinamiento de los datos de DNP a 298 y 2 K.

	La <sub>2</sub> NiIrO <sub>6</sub>		Pr <sub>2</sub> NiIrO <sub>6</sub>		Nd <sub>2</sub> NiIrO <sub>6</sub>	
	298 K	2 K	298 K	2 K	298 K	2 K
r(XII)	1.36		1.32		1.31	
a (Å)	5.56293(12)	5.55014(15)	5.47287(15)	5.4587(3)	5.44138(19)	5.4282(3)
b (Å)	5.62568(11)	5.63039(14)	5.67374(16)	5.6847(4)	5.68220(20)	5.6864(3)
c (Å)	7.88638(17)	7.87230(20)	7.79860(20)	7.7735(5)	7.7737(3)	7.7530(4)
β (°)	90.0258(9)	90.0107(15)	90.0120(16)	90.0474(16)	90.0063(14)	90.0562(19)
V (Å <sup>3</sup> )	246.806(9)	246.00(1)	242.16(1)	241.22(3)	240.36(1)	239.31(2)
<b>Ln<sub>4c</sub> (x y z)</b>						
x	0.9904(5)	0.9900(6)	0.9857(9)	0.9775(16)	0.9844(5)	0.9813(6)
y	0.04531(20)	0.04730(20)	0.0569(4)	0.0579(8)	0.0621(3)	0.0628(3)
z	0.2510(10)	0.2513(14)	0.255(2)	0.261(2)	0.2508(16)	0.2534(18)
B (Å <sup>2</sup> )	0.472(5)	0.096(6)	0.459(15)	0.01(3)	0.351(8)	-0.15(1)
<b>Ni<sub>2d</sub> (½ 0 0)</b>						
Occ (Ni/Ir) <sub>2a</sub>	0.94(2)/0.06(2)	-	0.88(2)/0.12(2)	-	0.90(1)/0.10(1)	-
B (Å <sup>2</sup> )	0.374(3)	0.298(5)	0.300(6)	0.242(12)	0.432(6)	0.284(9)
<b>Ir<sub>2c</sub> (½ 0 ½)</b>						
Occ (Ir/Ni) <sub>2b</sub>	0.94(2)/0.06(2)	-	0.88(2)/0.12(2)	-	0.90(1)/0.10(1)	-
B (Å <sup>2</sup> )	0.374(3)	0.298(5)	0.300(6)	0.242(12)	0.432(6)	0.284(9)
<b>O1<sub>4c</sub> (x y z)</b>						
x	0.0823(5)	0.0830(6)	0.0924(5)	0.0941(9)	0.0972(5)	0.1012(7)
y	0.4849(5)	0.4849(5)	0.4751(6)	0.4719(10)	0.4723(5)	0.4713(6)
z	0.252(2)	0.249(3)	0.249(3)	0.242(2)	0.2544(18)	0.2549(19)
B (Å <sup>2</sup> )	0.793(9)	0.375(9)	0.499(9)	0.36(2)	0.543(10)	0.205(13)
<b>O2<sub>4c</sub> (x y z)</b>						
x	0.7013(10)	0.7010(14)	0.699(2)	0.698(3)	0.6929(13)	0.6966(19)
y	0.3028(8)	0.3007(11)	0.3029(14)	0.3078(14)	0.3075(10)	0.6966(19)
z	0.0389(7)	0.0408(10)	0.0422(10)	0.0442(13)	0.0415(7)	0.0454(11)
B (Å <sup>2</sup> )	0.189(16)	-0.10(2)	0.16(3)	-0.49(3)	-0.14(2)	-0.76(2)
<b>O3<sub>4c</sub> (x y z)</b>						
x	0.2160(11)	0.2146(15)	0.197(2)	0.196(3)	0.2015(16)	0.195(3)
y	0.2191(9)	0.2166(12)	0.2058(17)	0.220(2)	0.2055(13)	0.2088(17)
z	0.9516(8)	0.9511(10)	0.9457(12)	0.9466(19)	0.9407(8)	0.9438(14)
B (Å <sup>2</sup> )	0.71(2)	0.52(3)	0.94(5)	1.53(6)	1.05(3)	1.10(4)
<b>Factores de fiabilidad</b>						
χ <sup>2</sup>	2.29	3.69	1.66	1.33	1.66	1.72
Rp (%)	2.87	3.05	2.40	3.18	2.36	2.66
Rwp (%)	3.59	3.89	3.02	4.08	3.05	3.35
Rexp (%)	2.37	2.02	2.35	3.54	2.37	2.55
Ri (%)	2.59	2.79	2.67	4.47	2.54	2.82

Tabla IV.13. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para de los compuestos  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 y 2 K.

		$\text{La}_2\text{NiIrO}_6$		$\text{Pr}_2\text{NiIrO}_6$		$\text{Nd}_2\text{NiIrO}_6$	
		298 K	2 K	298 K	2 K	298 K	2 K
<b>Poliedro LnO</b>							
Ln-O1		3.194(3)	3.208(3)	3.353(4)	3.395(7)	3.407(3)	3.426(4)
Ln-O1		2.525(3)	2.517(3)	2.444(4)	2.443(8)	2.410(3)	2.412(4)
Ln-O1		3.204(4)	3.200(5)	3.198(6)	3.158(10)	3.206(4)	3.205(5)
Ln-O1		2.401(4)	2.396(5)	2.355(6)	2.389(10)	2.334(4)	2.326(5)
Ln-O2		2.735(7)	2.712(10)	2.676(14)	2.680(16)	2.666(10)	2.635(12)
Ln-O2		2.397(8)	2.394(11)	2.367(14)	2.288(16)	2.373(10)	2.335(12)
Ln-O2		3.465(8)	3.474(11)	2.648(16)	2.622(18)	2.635(12)	2.649(15)
Ln-O2		2.694(9)	2.701(12)				
Ln-O3		2.848(9)	2.837(12)	2.805(17)	2.87(2)	2.806(13)	2.793(17)
Ln-O3		3.396(8)	3.412(11)	2.381(14)	2.448(18)	2.356(11)	2.374(15)
Ln-O3		2.466(8)	2.457(11)	2.554(14)	2.458(18)	2.509(11)	2.507(16)
Ln-O3		2.567(8)	2.565(10)				
<Ln-O> <sub>8 short</sub>		2.579(7)	2.572(9)	2.53(1)	2.52(1)	2.511(8)	2.50(1)
<b>Octaedro NiO<sub>6</sub></b>							
Ni-O1 (x2)		2.011(15)	2.03(2)	2.03(2)	2.077(15)	1.987(13)	1.985(14)
Ni-O2 (x2)		2.061(5)	2.053(7)	2.061(9)	2.085(11)	2.064(6)	2.085(8)
Ni-O3 (x2)		2.040(6)	2.036(8)	2.072(10)	2.119(15)	2.053(8)	2.083(14)
<Ni-O>		2.037(9)	2.04(1)	2.05(1)	2.09(1)	2.035(9)	2.05 (1)
<b>Octaedro IrO<sub>6</sub></b>							
Ir-O1 (x2)		2.041(15)	2.02(2)	2.01(2)	1.956(15)	2.053(13)	2.057(14)
Ir-O2 (x2)		2.021(5)	2.029(7)	2.018(10)	2.008(14)	2.023(7)	2.005(9)
Ir-O3 (x2)		2.022(6)	2.028(7)	2.032(10)	1.962(13)	2.053(8)	2.013(12)
<Ir-O>		2.028(9)	2.02(1)	2.02(1)	1.97(1)	2.043(9)	2.02(1)
Ni-O1-Ir		153.4(6)	153.2(9)	149.9(9)	149.0(6)	148.3(5)	147.0(6)
φ		13.3	13.4	15.05	15.5	15.9	16.5
Ni-O2-Ir		151.3(2)	151.1(3)	150.2(4)	148.7(5)	148.5(3)	147.9(3)
φ		14.3	14.5	14.9	15.6	15.8	16.1
Ni-O3-Ir		153.8(2)	153.2(3)	147.7(4)	149.8(6)	146.7(3)	147.3(5)
φ		13.1	13.4	16.1	15.1	16.7	16.4
O1-Ni-O2		90.8(6)	90.3(9)	92.1(9)	91.9(8)	93.0(6)	92.9(7)
O1-Ni-O3		88.2(6)	88.1(9)	87.9(9)	87.7(9)	87.1(6)	88.5(9)
O2-Ni-O3		87.1(4)	87.6(5)	89.2(7)	86.7(10)	87.5(5)	87.8(8)
O1-Ir-O2		90.8(6)	90.5(9)	90.5(10)	90.3(9)	91.0(6)	90.4(7)
O1-Ir-O3		91.0(7)	91.0(11)	89.4(10)	89.7(10)	89.1(6)	89.8(8)
O2-Ir-O3		84.9(3)	85.7(5)	89.3(6)	87.6(8)	87.9(5)	88.6(6)
<b>BVC</b>							
Ln		2.88(2)		3.03(4)		2.91(3)	
Ni		2.13(2)		2.04(4)		2.15(2)	
Ir		3.92(4)		3.99(7)		3.76(4)	

### IV.5.2.2. Propiedades magnéticas

El comportamiento magnético de todas las muestras ha sido estudiado a partir de medidas de susceptibilidad frente a temperatura y de magnetización frente a campo magnético aplicado. En la Figura IV.49, se observa una transición antiferromagnética a  $T_N = 59$ , 103 y 121 K para los compuestos  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ), respectivamente.

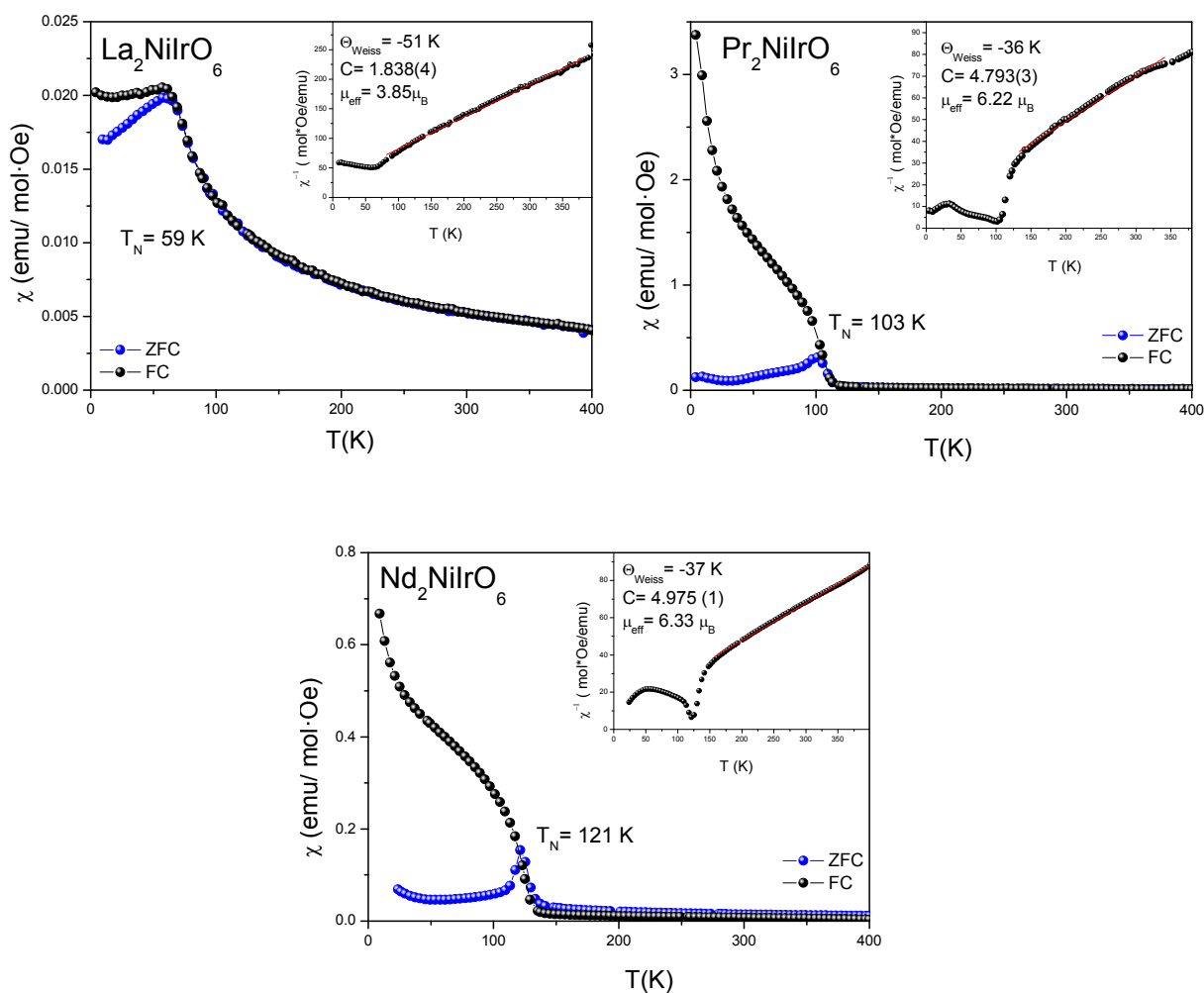


Figura IV.49. Evolución térmica de la susceptibilidad de los compuesto  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$  y  $\text{Nd}$ ) a 0.1 T. En la gráfica insertada se muestra la inversa de la susceptibilidad y el ajuste a la ley de Curie-Weiss.

En la perovskita  $\text{La}_2\text{NiIrO}_6$  las curvas ZFC y FC coinciden hasta 65 K, y a partir de esta temperatura se observa una pequeña divergencia debido a la presencia de interacciones ferromagnéticas débiles. En los compuestos  $\text{Pr}_2\text{NiIrO}_6$  y  $\text{Nd}_2\text{NiIrO}_6$  la susceptibilidad muestra una divergencia más pronunciada entre las curvas ZFC y FC que en el caso del La. De manera

general, esta divergencia está relacionada con la existencia de frustración, como consecuencia de la presencia de interacciones competitivas tipo ferromagnéticas y antiferromagnéticas. Este complejo comportamiento magnético, debido a la existencia de distintas interacciones, puede tener lugar a través de una disposición colineal Ir-O-Ni de  $180^\circ$  (ferromagnéticas), o una disposición Ir-O-O-Ir y Ni-O-O-Ni de  $90^\circ$  (antiferromagnéticas). Dado que el ángulo de enlace Ir-O-Ni es de  $\sim 150^\circ$ , se presume que el acoplamiento antiparalelo es dominante sobre el ferromagnético.<sup>48,50,51</sup> A medida que disminuye el radio iónico de la tierra rara, el ángulo Ir-O-Ni se desvía más del valor ideal ( $180^\circ$ ) y por tanto, las posibles interacciones ferromagnéticas se van debilitando. Esto da lugar a un mejor establecimiento de las interacciones antiferromagnéticas, que se traduce en un aumento de la temperatura de orden magnético.

En la zona paramagnética, la inversa de la temperatura no es idealmente lineal, pero se puede aproximar a un comportamiento tipo Curie-Weiss. Los parámetros obtenidos del ajuste se presentan en las correspondientes gráficas insertadas de la Figura IV.49. Los valores negativos de las temperaturas de Weiss confirman que las interacciones antiferromagnéticas predominan en estos sistemas. De la constante de Curie se obtienen los siguientes momentos magnéticos efectivos experimentales: 3.86, 6.21 y 6.33  $\mu_B$  para  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  (Ln= La, Pr y Nd) respectivamente. Para el compuesto  $\text{La}_2\text{NiIrO}_6$ , la diferencia entre el valor teórico y experimental es notable, 3.86 (experimental) y 2.82  $\mu_B$  (calculado sólo considerando  $\text{Ni}^{2+}$ ), lo que sugiere que en este caso la contribución del  $\text{Ir}^{4+}$  al momento total no es despreciable. El cálculo del momento del  $\text{Ir}^{4+}$  a partir de la diferencia entre el valor experimental y el calculado para el  $\text{Ni}^{2+}$  resulta ser 1.04  $\mu_B$ . Teniendo en cuenta este valor, se obtiene que el valor calculado para el  $\text{Pr}_2\text{NiIrO}_6$  y  $\text{Nd}_2\text{NiIrO}_6$  es de 7.36  $\mu_B$ ; el hecho de que los valores experimentales sean inferiores a los calculados sugiere la existencia de interacciones, probablemente de corto alcance, en el rango de temperatura de la zona paramagnética.

En la Figura IV.50 se muestran las gráficas correspondientes a las medidas de magnetización frente al campo magnético aplicado. Mientras que en el compuesto Ln= La, la forma de las curvas a 300 y 4 K es característica de un material antiferromagnético, en el caso del compuesto Ln= Nd y Pr se observa cierto carácter ferromagnético y presencia de histéresis. Este comportamiento concuerda con las medidas de susceptibilidad, pues en ambos compuestos se observa una fuerte componente ferromagnética a bajas temperaturas en la curva FC, posiblemente debido al acoplamiento paralelo de los espines de la tierra rara.



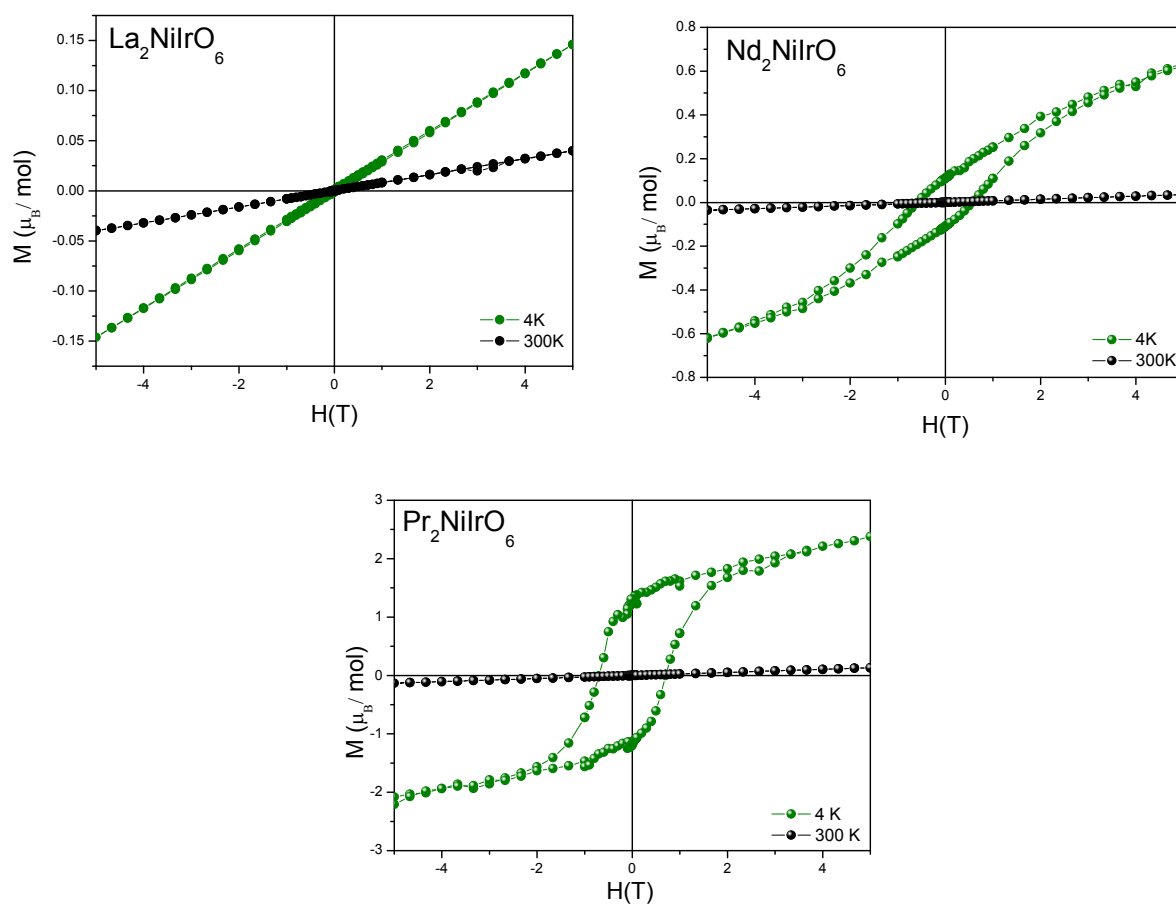


Figura IV.50. Magnetización en función del campo magnético aplicado a 4 y 300 K para los compuestos  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  y  $\text{Nd}$ ).

#### IV.5.2.3. Propiedades de transporte

En la Figura IV.51, donde se representa la resistividad en función de la temperatura para la muestra de  $\text{La}_2\text{NiIrO}_6$ , se observa un aumento de la resistividad al disminuir la temperatura, indicando un comportamiento aislante en todo el rango de temperaturas medido. Para llevar a cabo la medida se ha utilizado el método de las cuatro puntas, preparando para ello una pastilla rectangular de dimensiones  $10 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ , que posteriormente se sinterizó a  $1100^\circ\text{C}$  durante 2 h. A temperatura ambiente, el valor de la resistividad es aproximadamente  $450 \Omega \cdot \text{cm}$ .

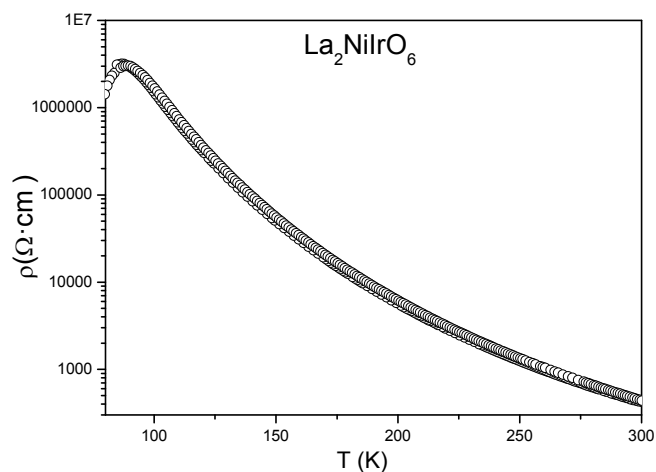


Figura IV.51. Curva de resistividad frente temperatura.

## IV.6. DISCUSIÓN

En este capítulo se ha descrito la síntesis y caracterización estructural y magnética de distintas fases con estructura tipo perovskita, que contienen iridio, pertenecientes a dos familias de compuestos con fórmula general  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Co}$  y  $\text{Ti}$ ) y  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  y  $\text{Nd}$ ). En primer lugar se va a realizar un estudio comparativo de los diferentes compuestos pertenecientes a cada familia, en el cual es interesante destacar las diferencias en las condiciones de síntesis, características estructurales y propiedades físicas. Además, en el caso de los compuestos  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$ , merece la pena comentar cómo afecta la sustitución de los distintos cationes en posición B respecto a la fase  $\text{SrIrO}_3$ .

En los compuestos de la serie  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$ , las condiciones de síntesis se han modificado en función de los requerimientos de cada fase, que fundamentalmente dependen del estado de oxidación del átomo de iridio. Así, los compuestos con M divalente ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) e  $\text{Ir}^{6+}$  se han preparado en condiciones oxidantes (200 bares de presión de oxígeno) mientras que el resto de fases se han obtenido al aire. La caracterización estructural mediante DRX y DNP ha permitido definir las perovskitas con  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Fe}$  y  $\text{Co}$  en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ , donde los cationes  $\text{M}^{2+/3+}$  e  $\text{Ir}^{5+/6+}$  presentan orden 1:1 tipo NaCl en el sitio B, sin embargo, en el compuesto  $\text{Sr}_2\text{TiIrO}_6$  no se observa orden, y los cationes  $\text{M}^{4+}$  e  $\text{Ir}^{4+}$  se distribuyen al azar en los sitios octaédricos dando lugar a una simetría ortorrómbica ( $Pbnm$ ). La existencia de orden o desorden en estas fases está directamente relacionada con la diferencia de cargas entre los cationes situados en la posición B, pues sólo en el caso de las

fases con una diferencia de carga entre B y B' de +3 ó +2, es posible el establecimiento de orden entre los cationes en la posición B.

En la comparación de los parámetros estructurales, obtenidos del refinamiento de la estructura cristalina, se ha incluido la perovskita  $M = \text{Ti}$  a pesar que las distancias y ángulos de enlace sean el promedio de ambos cationes. La variación del tamaño de la celdilla unidad con el tamaño de catión M se representa en la Figura IV.52 utilizando los parámetros de red y el volumen como magnitudes comparativas. Se observa un aumento prácticamente lineal de los parámetros de red, y por tanto del volumen, con el radio del radio iónico del catión M; esta tendencia sugiere que es el tamaño del catión M la variable que determina el tamaño de la celdilla unidad, pues el efecto del tamaño del catión  $\text{Ir}^{5+/6+}$ , debido a los diferentes estados de oxidación, tiene una dependencia inversa.

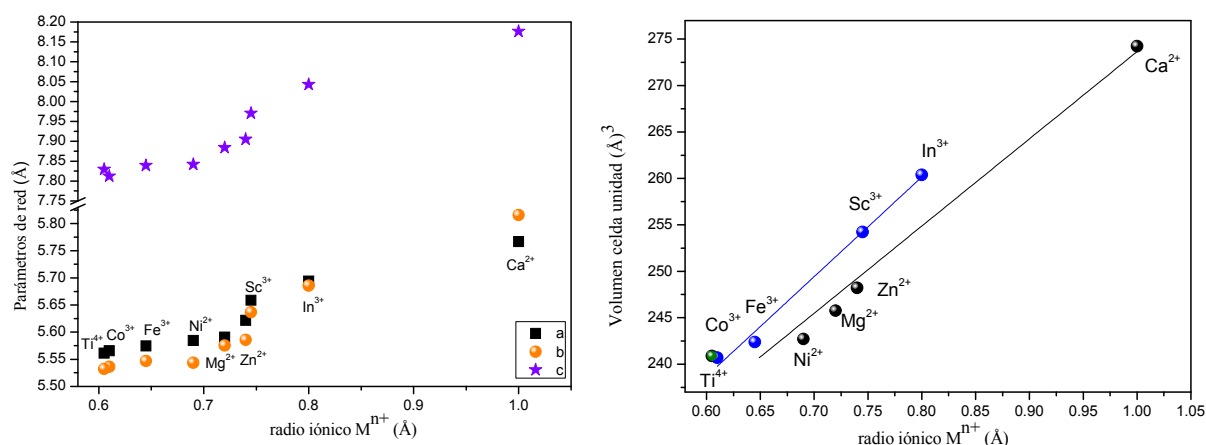


Figura IV.52. Evolución de los parámetros de red (izquierda) y del volumen de la celdilla unidad (derecha) con el radio iónico de  $M^{n+}$  de los compuestos de la serie  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$ .

En cuanto a la distorsión de la celdilla unidad, la representación del ángulo  $\beta$  en función del radio iónico del catión M o del factor de tolerancia de Goldsmith, permite evaluar este efecto. La Figura IV.53 muestra una relación lineal entre ambas variables, de acuerdo con lo esperado, se observa que la desviación de la simetría cúbica es mayor a medida que el factor de tolerancia es menor.

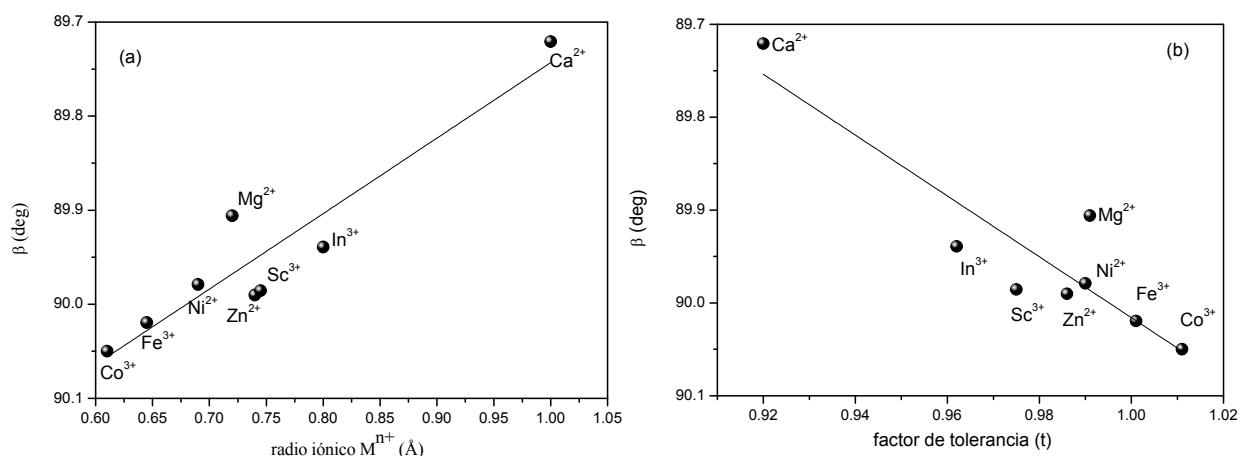


Figura IV.53. Variación del ángulo  $\beta$  en función de (a) del radio iónico de  $M^{n+}$  y (b) del factor de tolerancia.

Además, la distorsión y estabilidad estructural de las perovskitas se puede valorar a partir del ángulo de *tilting* ( $\phi$ ) de la red octaédrica. Es por tanto, interesante, analizar la relación existente entre el valor del ángulo  $\phi$  y el factor de tolerancia. En la Figura IV.54 se muestra una tendencia lineal entre ambos parámetros, que se justifica teniendo en cuenta que un factor de tolerancia inferior corresponde a un mayor tamaño promedio de los cationes M e Ir, y por tanto, los octaedros han de inclinarse un mayor ángulo para optimizar el entorno de coordinación del catión A.

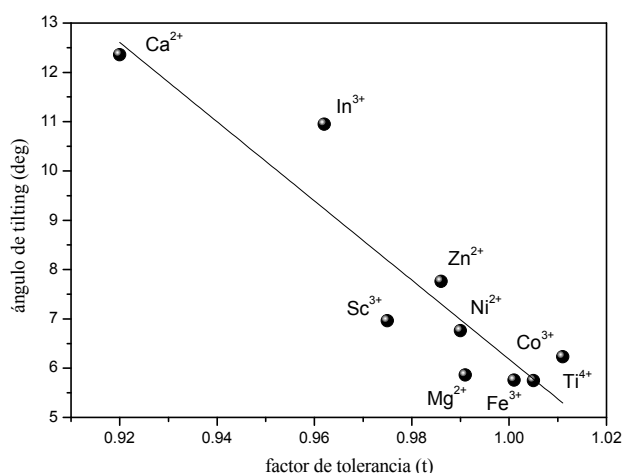


Figura IV.54. Variación del ángulo de *tilting* en función del factor de tolerancia.

La variación de la distancia M-O en función del radio iónico de M se muestra en la Figura IV.55, donde se observa un aumento de  $d(\text{M-O})$  a medida que aumenta el tamaño de M. Finalmente, es interesante evaluar cómo varía la distancia de enlace Ir-O en función del estado de oxidación del catión. A pesar de que los efectos debido a la inversión catiónica en posición B, que provocan un alargamiento de los enlaces Ir-O en los casos en los el porcentaje de desorden es significativo, puedan llevar a inexactitudes en el valor de la distancia Ir-O, la variación de la longitud de enlace en función de la valencia del Ir muestra una tendencia lineal.

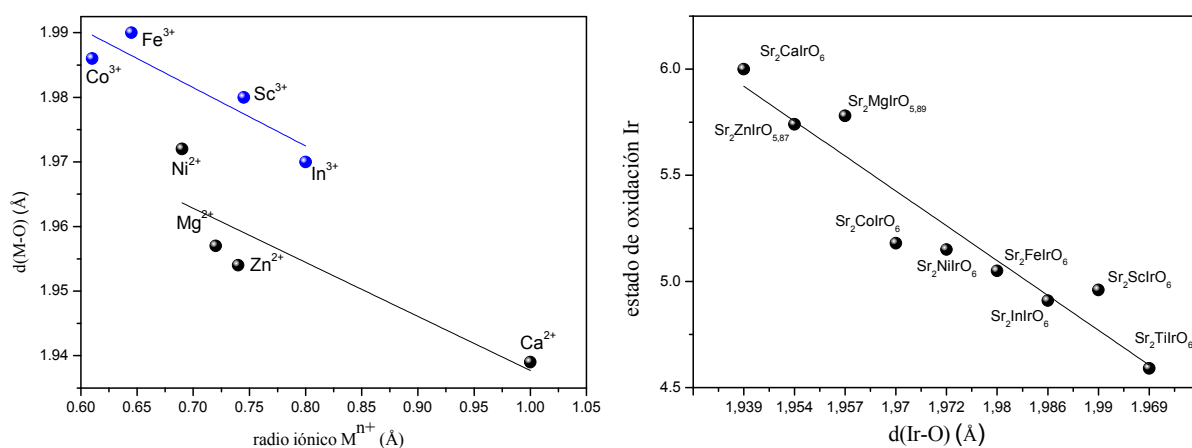


Figura IV.55. Izquierda: Variación del ángulo de la distancia M-O en función del radio iónico de M. Derecha: Estados de oxidación del Ir en función de las distancias  $d(\text{Ir-O})$ .

Una vez realizada la comparación de los distintos miembros de la serie  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$ , es interesante comparar este compuesto con la perovskita simple sin sustituir,  $\text{SrIrO}_3$ . Esta fase adopta la estructura conocida como 6H-hexagonal, donde los átomos de iridio, coordinados a seis oxígenos, ocupan dos posiciones no equivalentes. Los octaedros  $\text{Ir}(2)\text{O}_6$  se agrupan en pares compartiendo caras, y a su vez se unen a través de los vértices a planos de octaedros  $\text{Ir}(1)\text{O}_6$  que comparten vértices entre sí. La sustitución de Ir por distintos cationes M provoca la rotura de los enlaces Ir(2)-Ir(2) y estabiliza la estructura con simetría monoclinica u ortorrómbica en el grupo espacial  $P2_1/n$  o  $Pbnm$  (Figura IV.56). Respecto a las propiedades magnéticas, la perovskita  $\text{SrIrO}_3$  presenta paramagnetismo de Pauli, sin embargo, en los compuestos con  $\text{Ir}^{6+}$  o  $\text{Ir}^{4+}$  en los que ha sido posible la resolución de la estructura magnética se observa el acoplamiento antiferromagnético de los iones iridio.

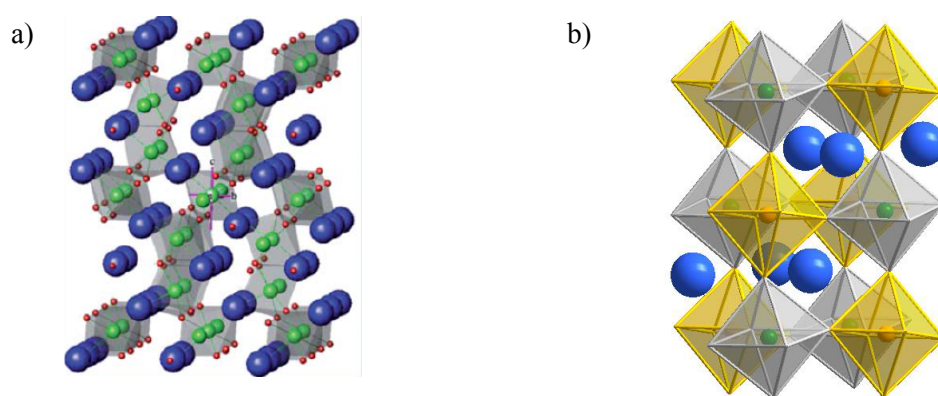


Figura IV.56. Representación de la estructura cristalina de (a)  $\text{SrIrO}_3$ <sup>52</sup> y (b)  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$ .

Finalmente, se va a comparar en un breve resumen las características estructurales y magnéticas de los compuestos de la familia de compuestos  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$ . Respecto a la estructura cristalina, todas las fases se describen correctamente en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ , y se encuentran más distorsionadas cuanto menor es el tamaño de la tierra rara. El aumento del ángulo de *tilting* con el objetivo de acomodar adecuadamente el tamaño del catión Ln afecta a las propiedades magnéticas, cuya variación se puede explicar en función de esta distorsión. Suponiendo que la estructura magnética depende de la competición de dos tipos de interacciones: i) AFM a través de los caminos Ni-O-O-Ni o Ir-O-O-Ir cuando el ángulo es  $90^\circ$ , y ii) FM a través de Ni-O-Ir si el ángulo es de  $180^\circ$ , la desviación del ángulo Ni-O-Ir de  $180^\circ$  empeora las interacciones FM permitiendo un mejor establecimiento de las interacciones AFM y aumentando así la temperatura de Néel.

- <sup>1</sup> A. V. Powell, J.G. Gore y P.D. Battle, **J. Alloys and Compounds** 201, 73 (1993)
- <sup>2</sup> J.P. Clancy, N. Chen, C.Y. Kim, W.F. Chen, K.W. Plumb, B.C. Jeon, T.W. Noh y Young-June Kimm, **Phys. Rev. B** 86, 195131 (2012)
- <sup>3</sup> S. J. Moon, M. W. Kim, K. W. Kim, Y. S. Lee, J.-Y. Kim, J.-H. Park, B. J. Kim, S.-J. Oh, S. Nakatsuji, Y. Maeno, I. Nagai, S. I. Ikeda, G. Cao, y T. W. Nohm, **Phys. Rev. B** 74, 113104 (2006)
- <sup>4</sup> M. Bremholm, S.E. Dutton, P.W. Stephens, R.J. Cava **J. Solid State Chemistry** 184, 601 (2011)
- <sup>5</sup> J. M. Longo, J. A. Kafalas, y R. J. Arnott, **Solid State Chemistry** 3, 174 (1971)
- <sup>6</sup> J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, F. Y. Li, R. C. Yu, Z. Fang, L. C. Chen, y C. Q. Jina, **J. Appl. Phys.** 103, 103706 (2008)
- <sup>7</sup> R. Lindsay, W. Strange, B.L. Chamberland, R. O. Moyer Jr. **Solid State Communications** 86, 759 (1993)
- <sup>8</sup> J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. A. Alonso, J. B. Goodenough, Y. Sui, K. Matsubayashi, y Y. Uwatoko, **Phys. Rev. B** 80, 104430 (2009)
- <sup>9</sup> M. A. Laguna-Marco, D. Haskel, N. Souza-Neto, J. C. Lang, V. V. Krishnamurthy, S. Chikara, G. Cao, y M. van Veenendaal, **Phys. Rev. Lett.** 105, 216407 (2010)
- <sup>10</sup> K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, **Nature**, 395, 677 (1998)
- <sup>11</sup> H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki, y Y. Tokura, **Appl. Phys. Lett.** 81, 328 (2002)
- <sup>12</sup> K.-W. Lee y W. E. Pickett, **Phys. Rev. B** 77, 115101 (2008)
- <sup>13</sup> D.Y. Jung, G. Demazeau y J.H Choy, **J. Mater. Chem.** 5, 517 (1995)
- <sup>14</sup> T. K. Mandal, C. Felser, M. Greenblatt, y J. Kubler, **Phys. Rev. B** 78, 134431 (2008)
- <sup>15</sup> Hena Das, Molly De Raychaudhury y T. Saha-Dasgupta, **Appl. Phys. Lett.** 92, 201912 (2008)
- <sup>16</sup> D.Y. Jung y G. Demazeau, **J. Solid State Chemistry** 115, 447 (1995)
- <sup>17</sup> R.D. Shannon, **Acta Crystallogr A** 32, 751 (1976)
- <sup>18</sup> P.M. Woodward, **Acta Cryst. B** 53, 32 (1997)
- <sup>19</sup> P. D. Battle, G.R. Blake, T.C. Gibb y J.F. Vente, **J. Solid State Chemistry** 145, 541 (1999)
- <sup>20</sup> S.J. Mugavero, M. D. Smith, H. C. zur Loye, **J. Solid State Chemistry** 178, 200 (2005)
- <sup>21</sup> M. Walewski, B. Buffat, G. Demazeau, F. Wagner, M. Pouchard, P. Hagenmuller, **Mat. Res. Bull** 18, 881 (1993)
- <sup>22</sup> M. Wakeshima, D. Harada y Y. Hinatsu, **J. Alloys and Compounds** 287, 130 (1999)

- <sup>23</sup> G. Popov, M. Greenblatt, M. Croft, **Phys. Rev. B** 67, 024406 (2003)
- <sup>24</sup> Q. Lin, M. Greenblatt, M. Croft, **J. Sol. St. Chem.** 1781356 (2005)
- <sup>25</sup> D. Mikhailova, N. Narayanan, W. Gruner, A. Voss, A. Senyshyn, D. M. Trots, H. Fuess, y H. Ehrenberg, **Inorg. Chem.** 49, 10348 (2010)
- <sup>26</sup> N. Narayanan, D. Mikhailova, A. Senyshyn, D. M. Trots, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, H. Fuess, y H. Ehrenberg, **Phys. Rev. B** 82, 024403 (2010)
- <sup>27</sup> M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor y K. R. Poeppelmeier, **Progr. Solid State Chem.** 22, 197 (1993)
- <sup>28</sup> María J. Martínez-Lope, José A. Alonso, y María T. Casais, **Eur. J. Inorg. Chem.** 2839 (2003)
- <sup>29</sup> M. Retuerto, M.J. Martínez-Lope, M. García-Hernández, M.T. Fernández-Díaz, J.A. Alonso, **Eur. J. Inorg. Chem.** 588 (2008)
- <sup>30</sup> R.M. Pinacca, M.C. Viola, J.C. Pedregosa, M.J. Martínez-Lope, R.E. Carbonio, J.A. Alonso, **J. Solid State Chemistry** 180, 1582 (2007)
- <sup>31</sup> J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, María T. Casais, Miguel A. G. Aranda, y María Teresa Fernández, **J. Am. Chem. Soc** 121, 4754 (1999)
- <sup>32</sup> J.H Choy, D. K. Kim, S. H. Hwang, G. Demazeau y D.Y. Jung, **J. Am. Chem. Soc.** 117, 8557 (1995)
- <sup>33</sup> D.Y. Jung. P. Gravereau y G. Demazeau, **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.** 30, 1025 (1993)
- <sup>34</sup> I.D. Brown, Structure and Bonding in Crystals, eds. M. O'Keefe and A. Navrotsky, (New York: Academic Press) vol.2 p.1 (1981)
- <sup>35</sup> I.D. Brown, **Z. Kristallogr.** 199, 255 (1992)
- <sup>36</sup> N.E. Brese , M. O'Keefe, **Acta Crystallogr. Sect. B** 47, 192 (1991)
- <sup>37</sup> C.R. Wiebe, J.E. Greedan, G.M. Luke y J.S. Gardner, **Phys. Rev. B** 65, 144413 (2002)
- <sup>38</sup> Y. Izumiyama, Y. Doi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, Y. Shimojo y Y. Morii, **J. Phys.: Condens. Matter** 13 1303 (2001)
- <sup>39</sup> A. Sahiner, M. Croft, S. Gao, I. Perez, Z. Zhang, M. Greenblatt, P. Metcalf, H. Johns, G. Liang, **Phys. Rev. B** 51, 5879 (1995)
- <sup>40</sup> A. Sahiner, M. Croft, Z. Zhang, M. Greenblatt, I. Perez, P. Metcalf y H. Jhans, G. Liang, Y. Jeon, **Phys. Rev. B** 53, 9745 (1996)
- <sup>41</sup> L. Whaley, M. Lobanov, D. Sheptyakov, M. Croft, K. Ramanujachary, S. Lofland, P. Stephens, J-H. Her, G. Van Tendeloo, M. Rossell, y M. Greenblatt, **Chem. Mater.** 18, 3448 (2006)
- <sup>42</sup> J.H Choy, D. K. Kim, G. Demazeau y D.Y. Jung, **J. Phys. Chem.** 98, 6258 (1994)



- <sup>43</sup> M. Kotany, **J. Phys. Soc. Jpn.** 4, 293 (1949)
- <sup>44</sup> K. Hayashi, G. Demazeau, M. Pouchard y P. Hagenmuller, **Mat. Res. Bull.** 15, 461 (1980)
- <sup>45</sup> J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, F. Y. Li, R. C. Yu, Z. Fang, L. C. Chen, y C. Q. Jin, **J. Appl. Phys.** 103, 103706 (2008)
- <sup>46</sup> F. Galasso, W. Darby, **Inorg. Chem.** 4, 71 (1965)
- <sup>47</sup> G. Blasse, **J. Inorg. Nucl. Chem.** 27, 993 (1965)
- <sup>48</sup> R.C. Currie, J.F. Vente, E. Frikkee, D.J.W. Ijd, **J. Solid State Chemistry** 116, 199 (1995)
- <sup>49</sup> Y.Q. Jia, **J. Solid State Chemistry** 95, 184 (1991)
- <sup>50</sup> Jing Wang, Kai Li, Bing Yu, Zhijian Wu, **Computational Materials Science** 60, 149 (2012)
- <sup>51</sup> J.B. Goodenough **Magnetism and the Chemical Bond** Wiley Interscience, New York (1963)
- <sup>52</sup> I. Qasim, B. J. Kennedy y M. Avdeev, **J. Mater. Chem. A** 1, 3127 (2013)



## **CAPÍTULO V. Perovskitas dobles tipo $R_2MRuO_6$**



## V.1. MOTIVACIÓN

Las perovskitas que contienen rutenio constituyen otra familia de compuestos muy interesante debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas, y como consecuencia, a su posible aplicación tecnológica. El interés inicial por estos compuestos surgió a partir del descubrimiento de superconductividad en el compuesto  $Sr_2RuO_4$ ,<sup>1</sup> que es el único óxido superconductor sin Cu, isoestructural a  $La_2CuO_4$ . Posteriormente, se encontraron otros rutenatos con propiedades magnéticas y eléctricas interesantes. Por ejemplo, las perovskitas laminares de la solución sólida  $Sr_{2-x}Ca_xRuO_4$ <sup>2</sup> que combina las propiedades del óxido  $Ca_2RuO_4$ , un aislante de Mott, con las propiedades superconductoras del  $Sr_2RuO_4$ . Esta familia de compuestos presenta un diagrama de fases complejo con varias transiciones de fases, fuerte competición entre las interacciones ferro y antiferromagnéticas y transición metal-aislante. La correspondiente perovskita con estructura tridimensional,  $SrRuO_3$ , ostenta ferromagnetismo ( $T_C = 165$  K) y comportamiento metálico, propiedades que hacen este compuesto prácticamente único entre los óxidos  $4d$ . La sustitución de Ru por otro metal de transición, en la perovskita simple  $ARuO_3$ , deriva en estructuras más complejas, como son las dobles perovskitas. Recientemente, se han publicado muchos trabajos sobre los efectos de la substitución de Ru por otros metales, por ejemplo, Ti, Cr, Mn, Fe y Ni,<sup>3,4,5,6,7</sup> observándose que este dopaje induce cambios interesantes en las propiedades magnéticas y eléctricas de estos óxidos. Por ejemplo, se observa que al substituir Ru por Mn, el compuesto pasa de ser ferromagnético y con carácter metálico a ser antiferromagnético y semiconductor.<sup>8,9</sup> Por otro lado, el dopaje en posición B con tierras raras e Y, da lugar al grupo de compuestos con fórmula general  $A_2LnRuO_6$ .<sup>10</sup> Dentro de esta familia, cabe destacar, el óxido  $Sr_2YRuO_6$ , donde los cationes Y perturban las interacciones Ru-O dando lugar a un comportamiento magnético y eléctrico más localizado, que resulta en un material antiferromagnético y aislante.

Dado el interés y el atractivo comportamiento que presentan los compuestos basados en rutenio, en este capítulo, se ha realizado el estudio estructural y magnético de diferentes compuestos con fórmula general  $Ln_2MRuO_6$  ( $M = Ni$  y  $Mn$ ). La estructura cristalográfica<sup>11,12,13,14,15,16,17</sup> y las propiedades magnéticas y de transporte<sup>18,19</sup> de los miembros  $R = La$  de ambas series de compuestos se han descrito previamente, y el hecho de que hayan despertado gran interés científico, dando lugar a numerosas publicaciones, ha

motivado el presente estudio. A continuación, se describe por primera vez, a excepción del óxido  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ , la síntesis de las familias de compuestos tipo perovskita:  $\text{R}_2\text{NiRuO}_6$  (R= Pr, Nd, Tb, Y, Dy, Ho y Er) y  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$  (R= La, Pr y Nd), su estructura cristalográfica y magnética, y las posibles interacciones magnéticas dentro de la subred B. La fase  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$  Además, se va a realizar un estudio sistemático de las propiedades a lo largo de la serie lantánida.

## V.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $\text{R}_2\text{MRuO}_6$

Las muestras  $\text{R}_2\text{MRuO}_6$  (R= La, Pr, Nd, Tb, Dy, Y, Ho y Er; M=Mn y Ni) se han preparado por el método de los citratos. Las cantidades estequiométricas de los correspondientes reactivos:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{CO}_3)$ , y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se disolvieron en una solución ácido cítrico con unas gotas de  $\text{HNO}_3$  y posteriormente se añadió el  $\text{RuO}_2$ , que se mantiene en suspensión con agitación magnética constante. La resina formada, se seca y se trata a  $600^\circ\text{C}$  durante 12 h. Los precursores obtenidos, de alta reactividad, se someten a los diferentes tratamientos térmicos resumidos en la Tabla V.1. Adicionalmente, los óxidos de la familia  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$  previamente obtenidos al aire, se tratan a  $900^\circ\text{C}$  durante 12 h en atmósfera de  $\text{N}_2$  con el objetivo de obtener las fases estequiométricas.

Tabla V.1. Tratamientos térmicos para las muestras  $\text{R}_2\text{MRuO}_6$ .

$\text{R}_2\text{NiRuO}_6$		$\text{R}_2\text{MnRuO}_6$	
Pr	$1100^\circ\text{C}$ 12 h	La	$1300^\circ\text{C}$ 3h
Nd	$1100^\circ\text{C}$ 12 h	Pr	$1300^\circ\text{C}$ 1h
Tb	$1100^\circ\text{C}$ 12 h+ $1100^\circ\text{C}$ 6 h	Nd	$1300^\circ\text{C}$ 2h
Dy	$1100^\circ\text{C}$ 12 h + $1100^\circ\text{C}$ 12 h		
Y	$1300^\circ\text{C}$ 2 h		
Ho	$1300^\circ\text{C}$ 2 h		
Er	$1300^\circ\text{C}$ 2 h		

En ambas series se intentó preparar todos los miembros de la familia, desde el La hasta el Lu, sin embargo, a partir de un determinado radio iónico del catión  $\text{R}^{3+}$ , no es posible evitar la presencia de fases de impurezas. Por ejemplo, en el compuesto  $\text{Tm}_2\text{NiRuO}_6$  se forman óxidos tipo pirocloro en torno a  $1200^\circ\text{C}$  y al aumentar la temperatura con el objetivo de descomponerlos se empieza a formar el correspondiente óxido de tierra rara  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . En los compuestos  $\text{R}_2\text{MnRuO}_6$  se ha probado la síntesis de R= Tb, encontrándose el mismo

problema que en el caso anterior; en el caso de la fase con  $R= Y$ , se observa la formación de la fase hexagonal  $YMnO_3$  además de otras impurezas.

Inicialmente, la caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante difracción de rayos x, utilizando para ello un difractómetro Bruker-AXS D8 (40 kV, 30 mA), controlado por el software DIFFRAC<sup>PLUS</sup>, con geometría Bragg-Brentano ( $Cu K\alpha$ ,  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) y un detector PSD (Position Sensitive Detector). Un análisis más exhaustivo por DNP en el instrumento D2B (ILL-Grenoble) permitió determinar la estructura cristalina y magnética de las muestras. Además, las muestras  $R_2NiRuO_6$  ( $R= Nd$  y  $Ho$ ) se midieron a 2 K en el instrumento D1B. El análisis termogravimétrico de las muestras se realizó en un equipo Mettler TA3000 equipado con un procesador TC15. Los ensayos se llevaron a cabo en el rango de temperatura 35-950 °C en corriente 15% $H_2$ /85% $N_2$ , con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Las medidas de susceptibilidad se realizaron utilizando un magnetómetro SQUID en el rango de temperatura 2-400 K bajo un campo de 0.1 T y las medidas de magnetización frente al campo magnético aplicado se llevaron a cabo de -5 a 5 T a 300 y 4 K. Para estudiar las propiedades de transporte, las medidas de resistividad se realizaron en un PPMS en el rango de temperatura de 50 a 300 K.

### V.3. PEROVKISTAS DOBLES TIPO $R_2NiRuO_6$

#### V.3.1. Resultados de las muestras $R_2NiRuO_6$

##### *V.3.1.1. Estructura cristalográfica*

Los miembros de la serie  $R_2NiRuO_6$  ( $R= Pr, Nd, Tb, Dy, Y, Ho$  y  $Er$ ) se caracterizaron inicialmente por DRX; los correspondientes diagramas se presentan en la Figura V.1 donde se puede observar la pureza y buena cristalinidad de los mismos. A medida que el radio de la tierra rara disminuye, la preparación de las muestras requiere mayores temperaturas de síntesis, que lleva asociada la formación de pequeñas cantidades de los óxidos  $R_2O_3$  (marcados con \* en los diagramas de  $R= Y, Ho$  y  $Er$ ).

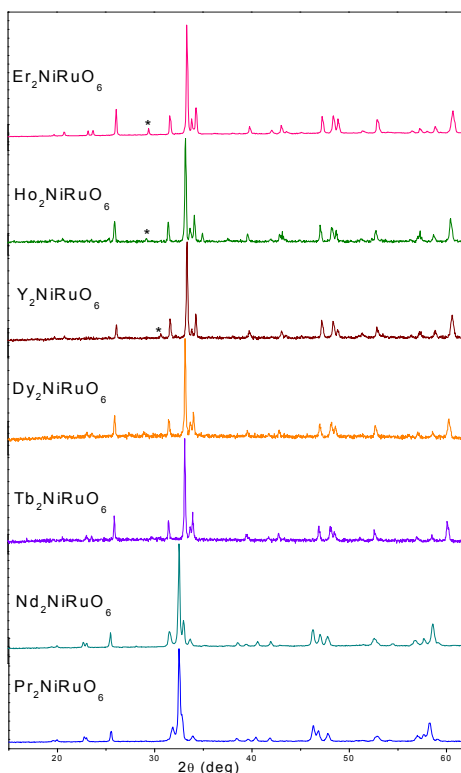
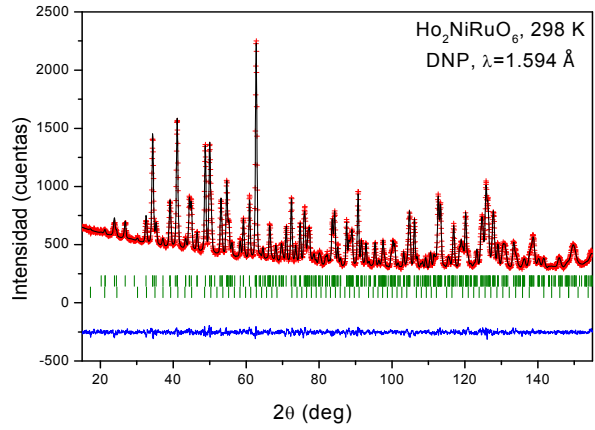
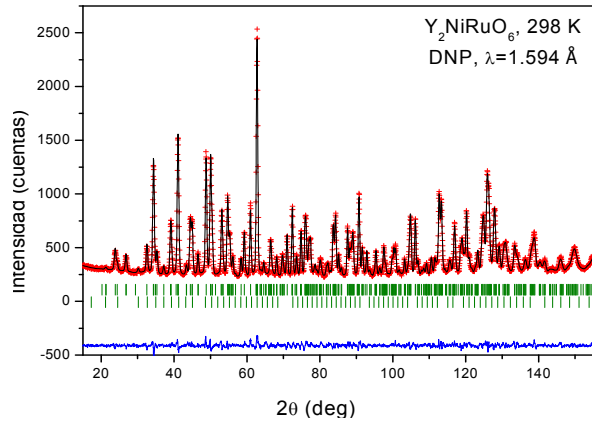
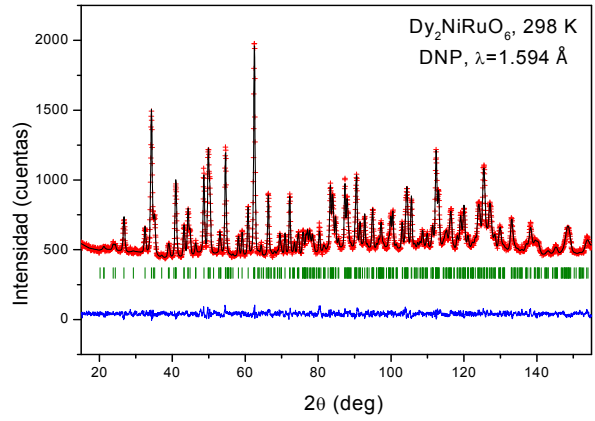
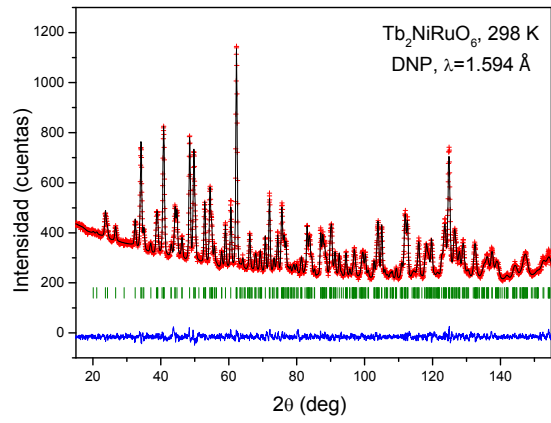
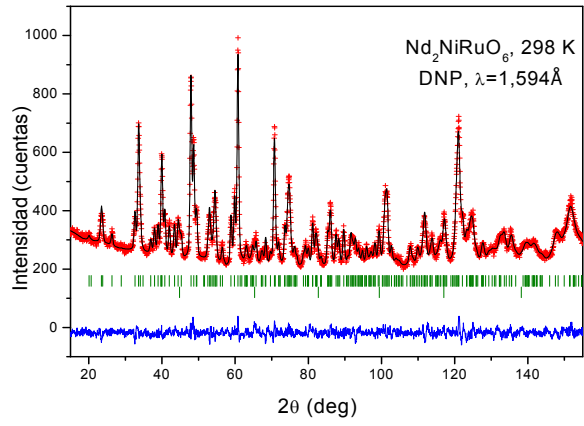
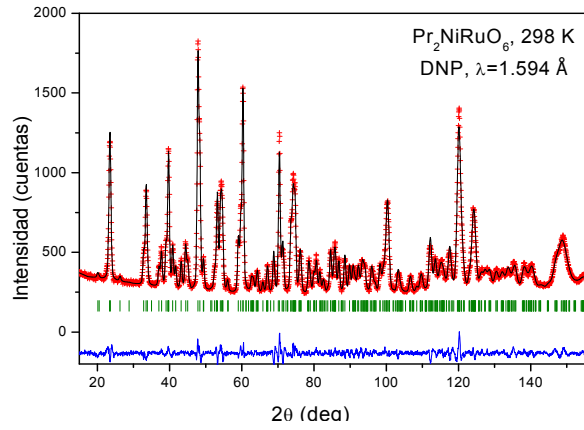


Figura V.1. Diagramas de DRX para la serie  $R_2NiRuO_6$ .

En trabajos previos, la estructura del compuesto  $La_2NiRuO_6$  ha sido descrita con distintas simetrías. A pesar de ser una estructura bastante simple, la correcta asignación de una determinada simetría presenta dificultades debido a su carácter pseudo-cúbico y al desorden catiónico relativo en la posición B. Inicialmente, la estructura de este compuesto fue descrita utilizando un modelo estructural cúbico, en el grupo espacial  $P4_232$ ; en estos trabajos no se tuvo en cuenta la problemática del orden catiónico en B<sup>11,12</sup>. En trabajos posteriores por difracción de electrones y de neutrones de polvo, se definió la estructura con simetría monoclinica ( $P2_1/n$ )<sup>13,15,16</sup> y ortorrómbica ( $Pbnm$ ).<sup>14</sup>

Los resultados obtenidos del análisis estructural por DNP en el instrumento D2B para las muestras  $R_2NiRuO_6$  ( $R = Pr, Nd, Tb, Dy, Y, Ho$  y  $Er$ ) confirman que estos compuestos cristalizan con simetría monoclinica en el grupo espacial  $P2_1/n$ . Como muestra la Figura V.2, donde se observa el buen acuerdo entre los diagramas observado y calculado, las estructuras han sido refinadas satisfactoriamente utilizando este modelo (detallado en el apartado IV.2.2.1 del capítulo IV). Las Tablas V.2 y V.3 resumen los parámetros obtenidos del refinamiento.





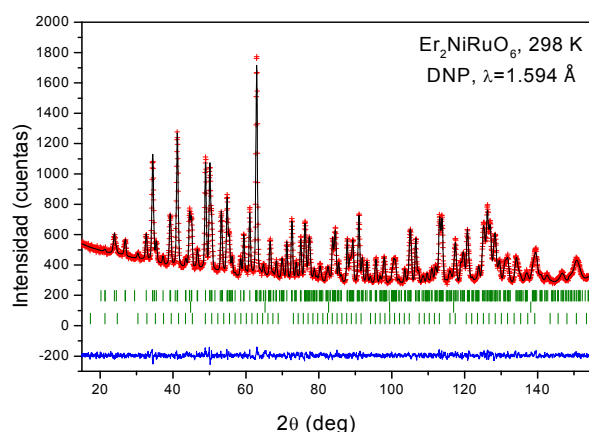


Figura V.2. Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos de la serie  $R_2NiRuO_6$  a partir de los datos obtenidos en el difractómetro D2B (ILL) a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul), reflexiones de Bragg de la fase principal (primera fila líneas verdes), del vanadio utilizado como portamuestras en los diagramas  $R=Nd$  y  $Er$  (segunda fila de líneas verdes) y de las fases  $R_2O_3$  (segunda fila de líneas verdes en los diagramas  $R=Y$  y  $Ho$ ; tercera fila de líneas verdes en  $R=Er$ ).

Tabla V.2. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad de los compuestos de la serie  $R_2NiRuO_6$  obtenidos del refinamiento de los datos de DNP a 298 K.

	Pr	Nd	Tb	Dy	Y	Ho	Er
a(Å)	5.4788(2)	5.4343(2)	5.2967(1)	5.2762(1)	5.25532(8)	5.25558(8)	5.23994(10)
b(Å)	5.6401(2)	5.6750(3)	5.7020(1)	5.6911(1)	5.68687(8)	5.68781(8)	5.63205(10)
c(Å)	7.7812(2)	7.7345(3)	7.5854(2)	7.5655(1)	7.54259(10)	7.54668(10)	7.5336(13)
V(Å <sup>3</sup> )	240.45(1)	238.53(1)	229.092(8)	227.173(7)	225.420(5)	225.590(6)	223.900(7)
β(deg)	90.02(1)	89.99(2)	89.928(5)	89.917(4)	90.091(2)	89.916(3)	89.883(3)
<b>R</b>							
x	0.9873(8)	0.9864(6)	0.9778(4)	0.9785(2)	0.1176(3)	0.9753(2)	0.9760(3)
y	0.0551(4)	0.0599(3)	0.0737(2)	0.0756(1)	0.4573(3)	0.0768(2)	0.0777(2)
z	0.252(2)	0.2546(14)	0.2478(10)	0.2465(5)	0.2468(6)	0.2498(6)	0.2475(6)
B(Å <sup>2</sup> )	0.70(5)	0.65(1)	0.626(6)	0.04(2)	0.661(6)	0.63(2)	0.702(5)
<b>Ni1/Ru1</b>							
B(Å <sup>2</sup> )	0.12(9)	0.48(4)	0.96(2)	0.1(2)	0.93(3)	0.43(9)	0.18(5)
OccNi1/Ru1	0.780(1)/ 0.220(1)	0.784(8)/ 0.216(8)	0.860(7)/ 0.140(7)	0.69(2)/ 0.31(2)	0.448(5)/ 0.552(5)	0.772(7)/ 0.228(7)	0.616(10)/ 0.384(10)
<b>Ni2/Ru2</b>							
B(Å <sup>2</sup> )	0.80(12)	0.56(4)	0.17(3)	0.4(3)	0.27(3)	0.92(11)	0.85(3)
OccNi2/Ru2	0.220(1)/ 0.780(1)	0.216(8)/ 0.784(8)	0.140(7)/ 0.860(7)	0.31(2)/ 0.69(2)	0.552(5)/ 0.448(5)	0.228(7)/ 0.772(7)	0.384(10)/ 0.616(10)
<b>O1</b>							
x	0.0918(4)	0.0932(6)	0.1123(4)	0.1141(5)	0.1175(3)	0.1176(3)	0.1188(3)
y	0.4762(4)	0.4761(6)	0.4616(4)	0.4584(5)	0.4573(3)	0.4580(3)	0.4566(3)
z	0.2529(11)	0.253(2)	0.2549(10)	0.2527(12)	0.2468(6)	0.2534(7)	0.2547(6)
B(Å <sup>2</sup> )	0.65(4)	0.73(1)	0.769(8)	0.20(5)	0.661(6)	0.80(3)	0.634(7)
<b>O2</b>							
x	0.6990(13)	0.6889(14)	0.6818(12)	0.680(1)	0.6877(7)	0.6835(10)	0.6826(9)
y	0.3053(8)	0.3089(12)	0.3088(14)	0.301(2)	0.3075(10)	0.3078(11)	0.3028(9)
z	0.0428(8)	0.0440(10)	0.0598(8)	0.0607(10)	0.0582(5)	0.0588(6)	0.0609(5)
B(Å <sup>2</sup> )	0.20(11)	0.57(3)	1.29(4)	0.14(14)	0.624(13)	0.88(8)	0.59(2)
<b>O3</b>							
x	0.2028(14)	0.205(2)	0.1910(10)	0.1917(14)	0.1800(8)	0.1857(9)	0.1841(8)
y	0.2108(10)	0.2077(13)	0.1971(12)	0.186(2)	0.2926(10)	0.1931(11)	0.1870(9)
z	0.9487(9)	0.9456(10)	0.9478(7)	0.9446(10)	0.9417(5)	0.9438(6)	0.9422(6)
B(Å <sup>2</sup> )	1.12(14)	0.96(4)	0.29(2)	0.03(14)	0.770(14)	0.84(8)	0.65(2)
<b>Factores de fiabilidad</b>							
R <sub>p</sub>	2.75	2.77	1.90	1.70	2.63	2.02	1.98
R <sub>exp</sub>	1.96	2.56	1.98	1.69	2.22	2.00	2.14
R <sub>wp</sub>	3.57	3.54	2.43	2.12	3.32	2.56	2.49
χ <sup>2</sup>	3.33	1.91	1.51	1.59	1.5	1.64	1.35
R <sub>i</sub>	2.21	3.84	2.27	2.6	2.15	1.96	2.26

Tabla V.3. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para compuestos de la serie  $R_2NiRuO_6$  obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a 298 K.

	Pr	Nd	Tb	Dy	Y	Ho	Er
<b>Poliedro <math>RO_8</math></b>							
R-O1	2.443(3)	2.432(4)	2.324(3)	2.294(3)	2.2852(20)	2.3937(20)	2.276(2)
R-O1	3.204(5)	3.185(5)	3.190(3)	3.197(3)	3.1964(19)	3.1886(19)	3.192(2)
R-O1	2.349(5)	2.335(5)	2.263(3)	2.251(3)	2.2391(19)	2.2438(19)	2.232(2)
R-O2	2.672(11)	2.695(11)	2.509(8)	2.473(9)	2.469(5)	2.482(6)	2.445(6)
R-O2	2.361(12)	2.316(11)	2.263(9)	2.293(9)	2.282(6)	2.263(6)	2.281(6)
R-O2	2.660(14)	2.797(13)	2.688(9)	2.698(9)	2.660(6)	2.660(6)	2.687(6)
R-O3	2.783(14)	2.405(13)	2.635(9)	2.621(8)	2.640(6)	2.642(6)	2.617(6)
R-O3	2.403(12)	2.502(11)	2.321(8)	2.262(9)	2.260(6)	2.282(6)	2.237(6)
R-O3	2.552(11)	2.432(11)	2.512(7)	2.524(9)	2.500(5)	2.484(6)	2.503(5)
$\langle R-O \rangle_{8 \text{ short}}$	2.528(10)	2.511(10)	2.439(7)	2.427(7)	2.417(5)	2.419(5)	2.410(5)
<b>Octaedro <math>Ni1/Ru1O_6</math></b>							
Ni1/Ru1-O1 (x2)	2.035(9)	2.026(15)	2.035(7)	2.019(9)	1.975(4)	2.025(5)	2.033(4)
Ni1/Ru1-O2 (x2)	2.009(6)	2.037(7)	2.057(7)	2.083(9)	2.022(4)	2.039(6)	2.055(5)
Ni1/Ru1-O2 (x2)	2.014(7)	2.042(8)	2.040(6)	2.095(9)	2.036(6)	2.044(6)	2.066(5)
$\langle Ni1/Ru1-O \rangle$	2.019(8)	2.035(10)	2.044(7)	2.066(9)	2.011(5)	2.036(6)	2.051(5)
$10^4 \Delta d$	0.31	0.11	0.21	2.61	1.68	0.16	0.45
<b>Octaedro <math>Ru2/Ni2O_6</math></b>							
Ru2/Ni2-O1 (x2)	1.992(9)	1.981(15)	1.967(7)	1.979(9)	2.023(4)	1.975(5)	1.964(4)
Ru2/Ni2-O2 (x2)	2.065(5)	2.060(7)	2.058(6)	2.013(9)	2.054(5)	2.048(6)	2.019(5)
Ru2/Ni2-O2 (x2)	2.055(7)	2.034(8)	2.025(7)	1.987(8)	2.054(5)	2.0295	2.014(4)
$\langle Ru2/Ni2-O \rangle$	2.037(7)	2.025(10)	2.019(7)	1.993(9)	2.044(5)	2.017(5)	1.999(4)
$10^4 \Delta d$	2.47	2.64	3.75	1.54	0.51	2.35	1.54
$\langle Ni/Ru-O \rangle$	2.028(7)	2.030(10)	2.032(7)	2.029(9)	2.027(5)	2.027(5)	2.025(5)
Ni1/Ru1-O1-Ni2/Ru2 (x2)	150.0(4)	149.7(6)	143.0(3)	142.2(4)	141.20(17)	141.3(2)	140.85(17)
$\phi$	15	15.1	18.5	18.9	19.4	19.4	19.6
Ni1/Ru1-O2-Ni2/Ru2 (x2)	149.6(2)	147.0(3)	142.0(3)	142.6(3)	143.53(19)	142.7(2)	142.72(20)
$\phi$	15.2	16.5	19	18.7	18.7	18.7	18.6
Ni1/Ru1-O3-Ni2/Ru2 (x2)	150.1(3)	149.1(3)	146.4(2)	143.9(3)	142.4(2)	143.9(2)	142.21(19)
$\phi$	14.9	15.5	16.8	18.1	18.8	18.1	18.9
t	0.881	0.875	0.849	0.846	0.843	0.844	0.842
<b>BVC</b>							
R	3.022	2.919	2.896	2.773	2.984	3.010	2.814
Ni	2.236	2.144	2.090	1.978	2.094	2.138	2.049
Ru	3.476	3.596	3.696	3.911	3.726	3.671	3.847

Las distancias medias observadas  $\langle R-O \rangle$  son iguales, dentro del error, a las correspondientes distancias estimadas a partir de la suma de los radios de Shannon de  $^{VIII}R^{3+}$  (1.126, 1.109, 1.04, 1.027, 1.019, 1.015, y 1.004 Å, respectivamente) y  $^{VI}O^{2-}$  (1.40 Å) cuyos valores son: 2.526, 2.509, 2.44, 2.427, 2.419, 2.415 y 2.404 Å. En los octaedros, las longitudes de enlace calculadas a partir de la suma de los radios iónicos  $^{VI}Ni^{2+}$  (0.690 Å)- $^{VI}O^{2-}$  y  $^{VI}Ru^{4+}$  (0.620 Å) - $^{VI}O^{2-}$  son respectivamente, 2.09 Å y 2.02 Å. En este caso, las distancias medias  $\langle Ni-O \rangle$  y  $\langle Ru-O \rangle$  se ven afectadas por el desorden catiónico en la posición B, y se desvían ligeramente de estos valores; en ambos sitios se obtienen valores similares entre sí y prácticamente invariables a lo largo de la serie. Puesto que estas distancias no se modifican notablemente, el efecto provocado por la disminución del radio iónico de la tierra rara, es

acomodado en la estructura mediante la distorsión angular de los octaedros, de manera que a lo largo de la serie, el valor de los ángulos Ni/Ru-O-Ni/Ru se desvía progresivamente del valor teórico de 180°.

Para obtener una estimación de las valencias de los cationes de la estructura se ha utilizado el modelo de Brown. La Tabla V.3 muestra los valores de las valencias obtenidas para los diferentes compuestos. De manera general, los estados de oxidación presentan valores muy próximos a los esperados, siendo ligeramente superiores a +2 en el caso de los cationes Ni y ligeramente inferiores a +4 para los cationes Ru. Este hecho está directamente relacionado con la existencia de cierto desorden catiónico en el sitio B de la perovskita.

A continuación, se muestra la evolución de los parámetros estructurales a lo largo de la serie. En la Figura V.3a se ilustran los parámetros de red y el volumen de la celda unidad en función del radio iónico de la tierra rara. Mientras que en los parámetros  $a$  y  $c$  se observa una contracción gradual según disminuye el tamaño de la tierra rara, la variación del parámetro  $b$  es, en cambio, es muy pequeña comparada con  $a$  y  $c$ ; esto es debido al esquema de *tilting* de los octaedros en  $P2_1/n$ , del tipo  $\bar{a}\bar{a}c^+$  en la nomenclatura de Glazer, en el que la distorsión debida a la reducción del tamaño de  $R^{3+}$  deja a  $b$  casi inalterado. El ligero aumento y después disminución de este parámetro se ha observado en otras series completas de perovskitas  $RMO_3$ , como  $RVO_3$ ,<sup>20</sup>  $RCoO_3$ ,<sup>21</sup> etc. Merece la pena mencionar que en todos los casos  $c/\sqrt{2}$  es intermedio entre  $a$  y  $b$ . Esto es característico de la estructura tipo O, y constituye la situación actual cuando el efecto distorsionador primario es estérico, debido a la reducción de tamaño de  $R^{3+}$ . El decrecimiento del volumen de la celdilla unidad escala con el tamaño de  $R^{3+}$ . La evolución de las distancia R-O, considerando la distancia media de las ocho distancias más cortas, en función del radio de la tierra rara, sigue el mismo comportamiento que el observado en la variación del tamaño de la celda unidad, de hecho, la contracción de ésta tiene su origen en la disminución del radio iónico de los cationes  $R^{3+}$  situados en la posición A de la perovskita (Figura V.3b).

Las distancias Ni-O y Ru-O están afectadas por la presencia de desorden en la posición B, con un porcentaje de inversión distinto en cada compuesto, que impide la comparación individual de las mismas a lo largo de serie. Como se ha mencionado anteriormente, las distancias medias Ni/Ru-O son prácticamente iguales, dentro del error, por lo que la estructura optimiza el efecto de la reducción del radio iónico de la tierra rara mediante una

mayor inclinación de los octaedros, como se puede observar en la Figura V.3b, donde el ángulo de inclinación aumenta a lo largo de la serie.

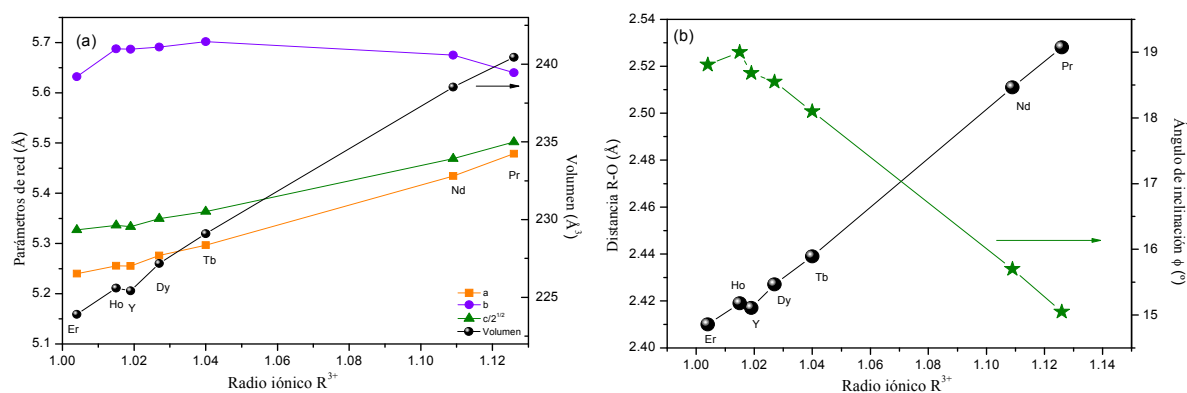


Figura V.3. (a) Evolución de los parámetros de red (eje izquierdo) y del volumen (eje derecho) en función del radio iónico de la tierra rara. (b) Variación de la distancia R-O (eje izquierdo) y del ángulo de inclinación  $\phi$  (eje derecho) a lo largo de la serie.

### V.3.1.2. Propiedades magnéticas

La evolución térmica de la susceptibilidad y de la inversa de la susceptibilidad de todos los compuestos  $R_2NiRuO_6$  se muestra en las gráficas de la Figura V.4. En las fases con tierras raras paramagnéticas, las transiciones magnéticas se ven eclipsadas por dicho paramagnetismo. Sin embargo, los compuestos  $La_2NiRuO_6$ <sup>18,19</sup> e  $Y_2NiRuO_6$  presentan orden antiferromagnético a 28 y 93 K, debido a las interacciones magnéticas entre los espines de  $Ni^{2+}$  y  $Ru^{4+}$ . La divergencia entre las curvas ZFC y FC, en los óxidos con  $R = Nd, Tb, Y, Ho$  y  $Er$ , está relacionada con irreversibilidades magnéticas bien por la existencia de frustración magnética en el sistema, bien por la presencia de cierto nivel de desorden magnético. Adicionalmente, otro posible origen de este comportamiento es la presencia de interacciones magnéticas entre los cationes  $R^{3+}$  y los cationes  $Ni/Ru$ .

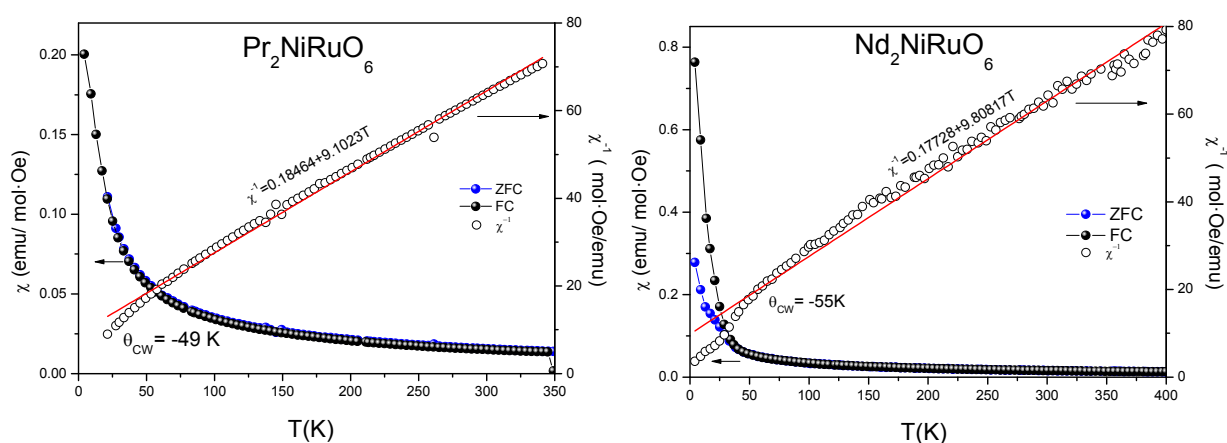
La inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura sigue la ley de Curie-Weiss. Del ajuste lineal se obtiene, en todos los casos, temperaturas de Curie-Weiss negativas, que confirman la predominancia de interacciones antiferromagnéticas en estos sistemas. La temperatura de Weiss del compuesto  $R = Y$  presenta un valor ostentosamente mayor respecto al resto de los miembros de la serie. Este hecho puede estar relacionado con el mayor desorden catiónico en la posición B; la posible formación de clusters de  $Ni$  o  $Ru$  puede

dar lugar al establecimiento de interacciones de corto alcance a altas temperaturas. Los momentos magnéticos efectivos estimados a partir del ajuste están en buen acuerdo con los momentos efectivos calculados, teniendo en cuenta los siguientes momentos magnéticos:  $2.83 \mu_B$  ( $Ni^{2+}$ ),  $2.83 \mu_B$  ( $Ru^{4+}$ ),  $3.5 \mu_B$  ( $Pr^{3+}$ ),  $3.5 \mu_B$  ( $Nd^{3+}$ ),  $9.5 \mu_B$  ( $Tb^{3+}$ ),  $10.6 \mu_B$  ( $Dy^{3+}$ ),  $10.4 \mu_B$  ( $Ho^{3+}$ ), y  $9.5 \mu_B$  ( $Er^{3+}$ ). En la Tabla V.4 se resumen todos los parámetros magnéticos.

Las isotermas de magnetización frente a campo magnético mostradas en la Figura V.5, se aproximan a una línea recta sin histéresis ni magnetización remanente, comportamiento característico de un material antiferromagnético. En las curvas de los compuestos con  $R = Dy$ ,  $Ho$  y  $Er$ , donde la tierra rara es fuertemente paramagnética, se aprecia un aumento de la magnetización constante como consecuencia de la polarización de la tierra rara, obteniéndose valores de la magnetización de saturación entorno a  $6.5$ ,  $5.0$  y  $9.0 \mu_B/f.u.$  respectivamente.

Tabla V.4. Parámetros magnéticos de los compuestos de la serie obtenidos a partir de las medidas magnéticas.

Compuesto	$M_s (\mu_B/f.u.)$	$\theta_{Weiss}(K)$	$\mu_{eff} (\mu_B/f.u.)$	$\mu_{calc} (\mu_B/f.u.)$
$Pr_2NiRuO_6$	1.35	-49	6.61	6.36
$Nd_2NiRuO_6$	2.0	-55	6.74	6.36
$Tb_2NiRuO_6$	-	-19	13.64	14.02
$Dy_2NiRuO_6$	6.43	-10	15.65	15.51
$Y_2NiRuO_6$	0	-357	4.90	4.0
$Ho_2NiRuO_6$	4.86	-21	10.92	15.24
$Er_2NiRuO_6$	8.9	-29	14.65	14.02



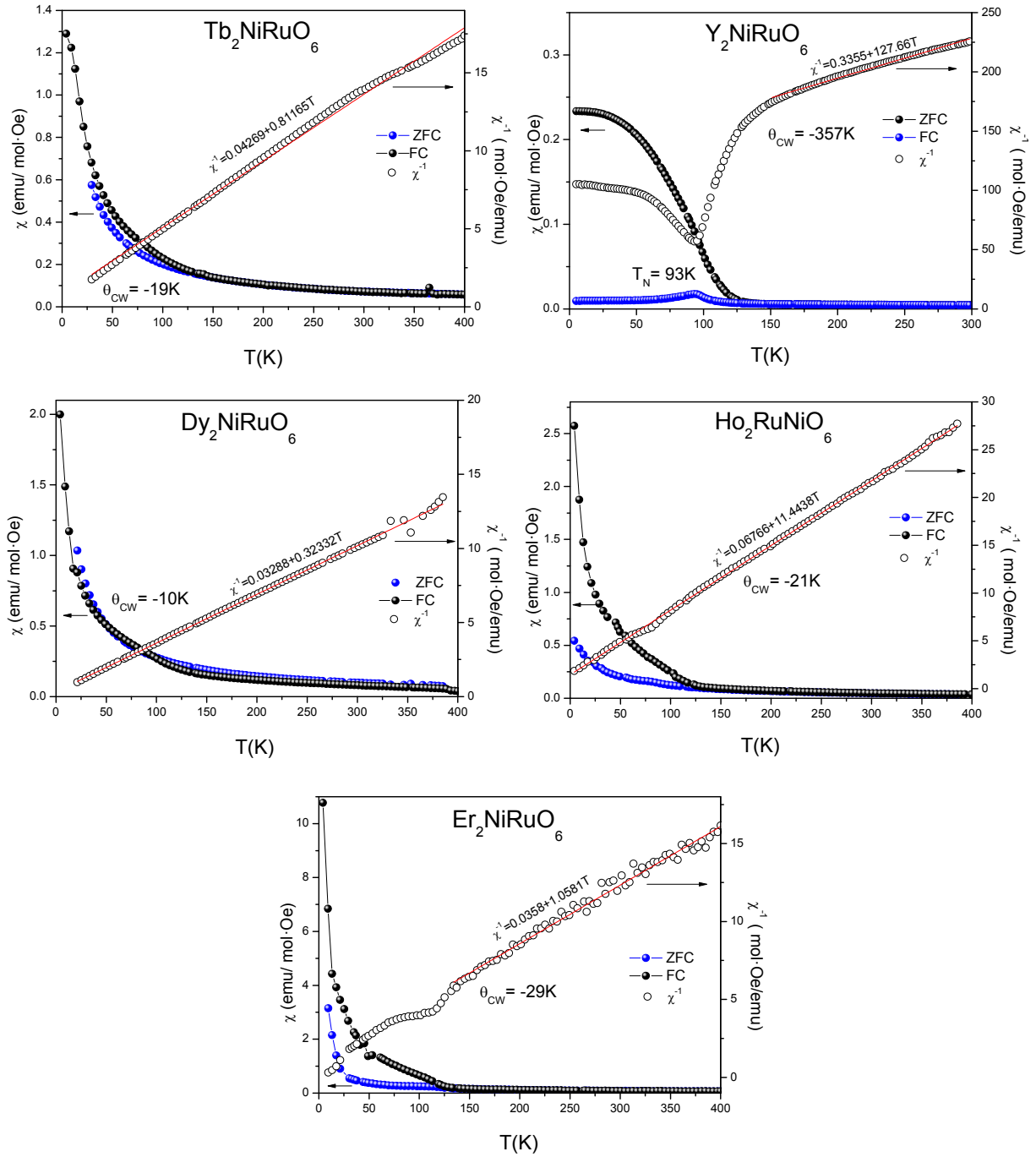


Figura V.4. Susceptibilidad magnética vs.temperatura (eje izquierdo) e inversa de la susceptibilidad (ZFC) (eje derecho) para los compuestos  $R_2NiRuO_6$ ,  $R = Pr, Nd, Tb, Y, Dy, Ho$  y  $Er$  medidos a 0.1 T.

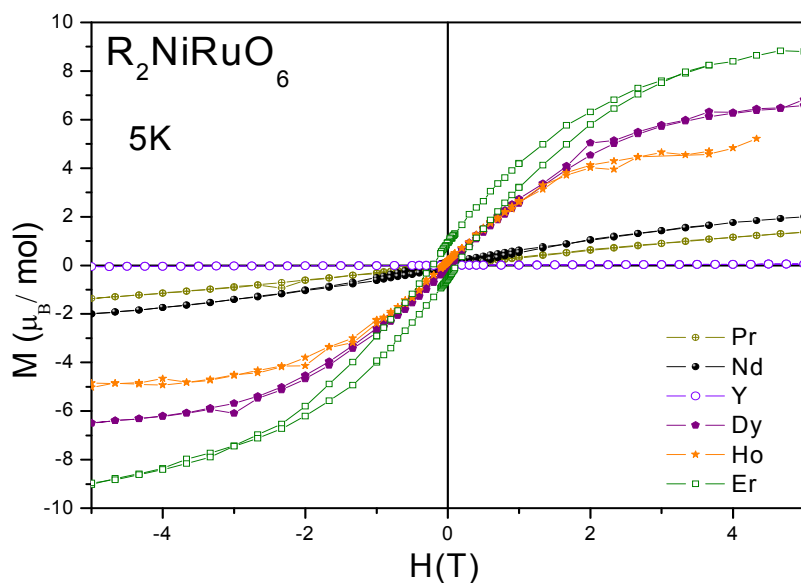


Figura V.5. Magnetización en función del campo magnético aplicado a 5 K para los compuestos  $R_2NiRuO_6$   $R=$  Pr, Nd, Tb, Y, Dy, Ho y Er.

### V.3.1.3. Estructura magnética de los compuestos $R_2NiRuO_6$ $R=$ Y, Ho y Er

Las estructuras magnéticas de los compuestos  $R_2NiRuO_6$  ( $R=$  Y, Ho y Er) se han determinado a partir de los diagramas de DNP recogidos en el instrumento D2B ( $R=$  Y y Er) y D1B ( $R=$  Ho) a 2 K. Para todos los compuestos, el análisis de la posición de las reflexiones magnéticas indican que las correspondientes estructuras magnéticas se pueden definir con el vector de propagación  $k=0$ , lo que significa, que la celda magnética coincide con la celda unidad cristalográfica.

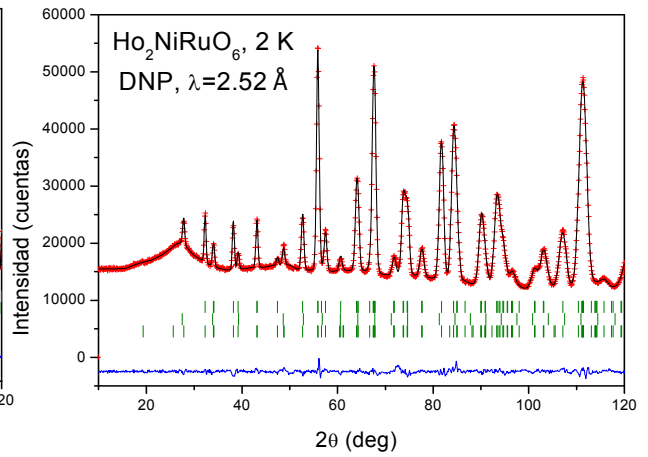
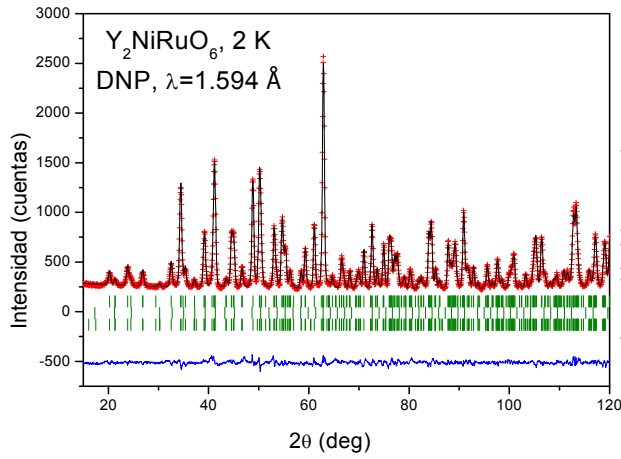
Con el fin de calcular las posibles estructuras magnéticas compatibles con la estructura cristalográfica, se ha utilizado la teoría de grupos siguiendo el procedimiento descrito por Bertaut<sup>22</sup>. Los vectores de la base de cada una de las posibles estructuras magnéticas se han obtenido con el programa Basireps de Fullprof.<sup>23</sup> Las posiciones para los átomos R (Ho, Er e Y) en el sitio 4e son  $(x, y, z)$ ,  $(-x+1/2, y+1/2, z-1/2)$ ,  $(-x, -y, -z)$  y  $(x+1/2, -y+1/2, z+1/2)$ , las posiciones para los átomos de Ni en el sitio 2c son  $(1/2, 0, 1/2)$  y  $(0, 1/2, 0)$  y para los átomos de Ru en posición 2d son  $(1/2, 0, 0)$  y  $(0, 1/2, 1/2)$ . Tras comprobar las diferentes soluciones, el mejor resultado para cada compuesto se muestra en la Tabla V.5. A pesar de que los momentos de Ni y Ru pueden ser diferentes, dada la existencia de cierto grado de inversión en el sitio B de la perovskita, el mejor ajuste se obtiene al asumir que los momentos de los cationes situados en las posiciones 2c y 2d son iguales. El resultado del acoplamiento entre ambos cationes



resulta antiferromagnético. El buen resultado del ajuste entre el diagrama observado y calculado se muestra en la Figura V.6.

Tabla V.5. Momentos magnéticos obtenidos del refinamiento de la estructura magnética a partir de los datos de DNP a 2 K.

	$Y_2NiRuO_6$	$Ho_2NiRuO_6$	$Er_2NiRuO_6$
R	-	$m_x = 0$ $m_y = -1.21(2)$ $m_z = 0$ $ m  = 1.21(12)$	$m_x = 0$ $m_y = 0$ $m_z = 1.29(5)$ $ m  = 1.29(5)$
Ni	$m_x = 1.26(2)$ $m_y = 0$ $m_z = 0$ $ m  = 1.26(2)$	$m_x = 1.11(7)$ $m_y = 0$ $m_z = 0.50(12)$ $ m  = 1.22(2)$	$m_x = 1.21(3)$ $m_y = 0$ $m_z = 0$ $ m  = 1.21(3)$
Ru	$m_x = -1.26(2)$ $m_y = 0$ $m_z = 0$ $ m  = 1.26(2)$	$m_x = -1.11(7)$ $m_y = 0$ $m_z = -0.50(12)$ $ m  = 1.22(2)$	$m_x = -1.21(3)$ $m_y = 0$ $m_z = 0$ $ m  = 1.21(3)$
$R_I$	2.8	3.5	2.2
$R_{mag}$	13.8	4.6	9.7
$\chi^2$	3.1	5.6	1.7



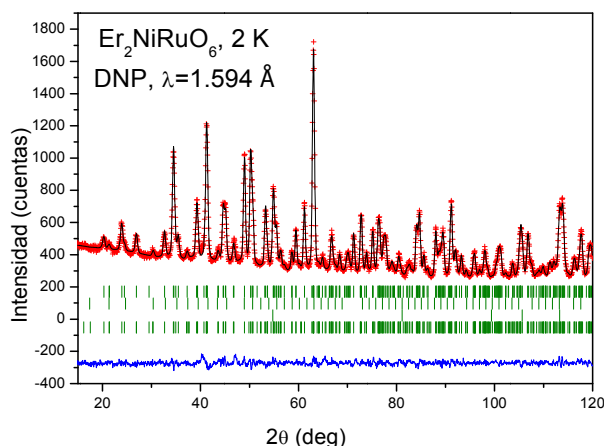


Figura V.6. Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos  $R_2\text{NiRuO}_6$   $R = \text{Y}$ ,  $\text{Ho}$  y  $\text{Er}$  a partir de los datos obtenidos en el difractor D2B ( $\text{Y}$  y  $\text{Er}$ ) y D1B ( $\text{Ho}$ ) a 2 K. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg para la estructura cristalina de la fase principal (primera fila de líneas verdes), impureza  $\text{R}_2\text{O}_3$  (segunda fila de líneas verdes), portamuestras de vanadio (tercera fila de líneas verdes), y estructura magnética (cuarta fila de líneas verdes).

En la Figura V.7 se muestra una vista esquemática de las estructuras magnéticas de los tres óxidos. En todos los casos, los espines de la subred  $\text{Ni}^{2+}$  se disponen antiparalelos respecto a los espines de la subred de  $\text{Ru}^{4+}$ , la estructura se puede describir, por tanto, como planos ferromagnéticos [011] acoplados antiferromagnéticamente entre sí. En el caso de los compuestos  $R = \text{Ho}$  y  $\text{Er}$ , la tierra rara interviene en la estructura magnética; el momento magnético del  $\text{Ho}^{3+}$  se ordena a lo largo de la dirección (010) en planos alternos acoplados antiferromagnéticamente, y los momentos magnéticos del  $\text{Er}^{3+}$  se ordenan ferromagnéticamente a lo largo del eje  $c$ .

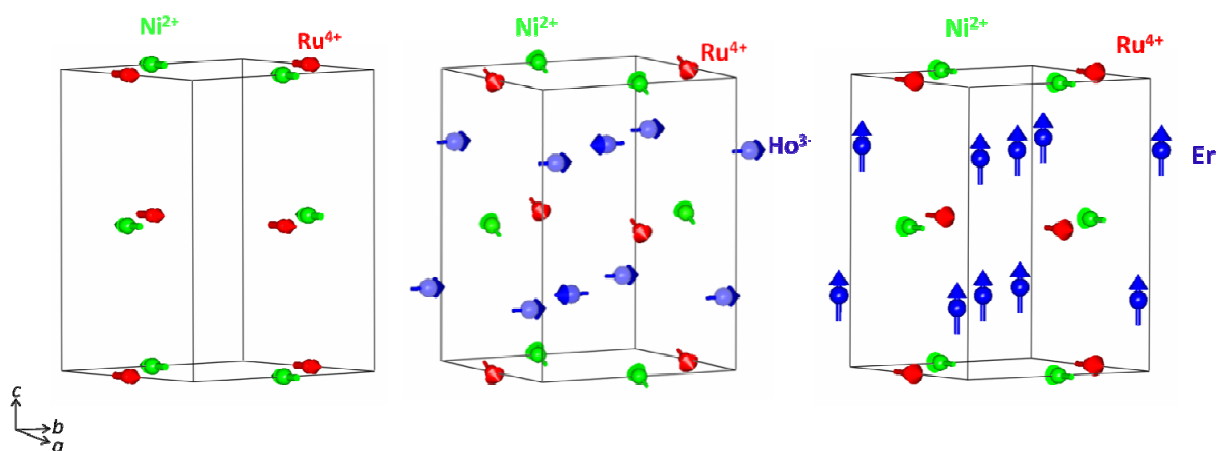


Figura V.7. Esquema de la estructura magnética de los compuestos  $R_2\text{NiRuO}_6$   $R = \text{Y}$ ,  $\text{Ho}$  y  $\text{Er}$ .

#### V.3.1.4. Propiedades de transporte

Las propiedades de transporte se han medido para  $NdNiRuO_6$  utilizando el método de las cuatro puntas en el rango de temperatura 50- 300 K. Para ello se preparó una pastilla rectangular de dimensiones  $10 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ , y posteriormente se sinterizó a  $1100^\circ\text{C}$  durante 2 h. La evolución térmica de la resistividad del compuesto  $Nd_2NiRuO_6$ , representada en la gráfica de la Figura V.8, evidencia un comportamiento correspondiente a un material aislante. A temperatura ambiente se observa un valor de resistividad próximo a  $200 \Omega \cdot \text{cm}$ .

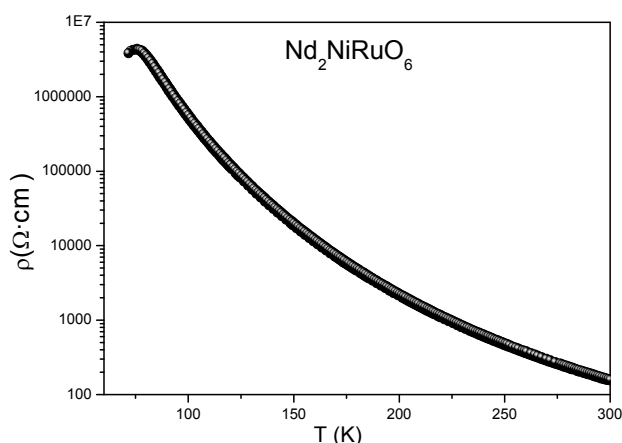


Figura V.8. Curva de resistividad frente a temperatura.

### V.4. PEROVSITAS TIPO $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$

#### V.4.1. Resultados de las muestras $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$

##### V.4.1.1. Estructura cristalográfica

Estas fases han mostrado la particularidad de que su naturaleza depende en gran manera de la atmósfera donde se realiza el tratamiento final, sea en aire o en nitrógeno. Los diagramas de DRX de los compuestos de la serie  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$ , obtenidos al aire y en corriente de  $N_2$ , muestran en ambos casos la presencia de fases puras y bien cristalizadas. En el óxido  $LaMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$  (obtenido en  $N_2$ ) se aprecia cierta distorsión estructural de la fase estequiométrica con respecto a la obtenida al aire (que es probablemente hiperestequiométrica en oxígeno, como se verá más adelante). Esto no se observa en los otros dos compuestos ( $R = \text{Pr}$  y  $\text{Nd}$ ), que ya presentan una estructura distorsionada al aire, pues parece que a medida que disminuye el radio iónico del catión en la posición A, la estructura presenta

mayor distorsión. El modelo utilizado para refinar la estructura es un modelo ortorrómbico con grupo espacial *Pbnm* (no. 53). La Figura V.9 muestra el buen ajuste entre los datos de DRX observados y calculados.

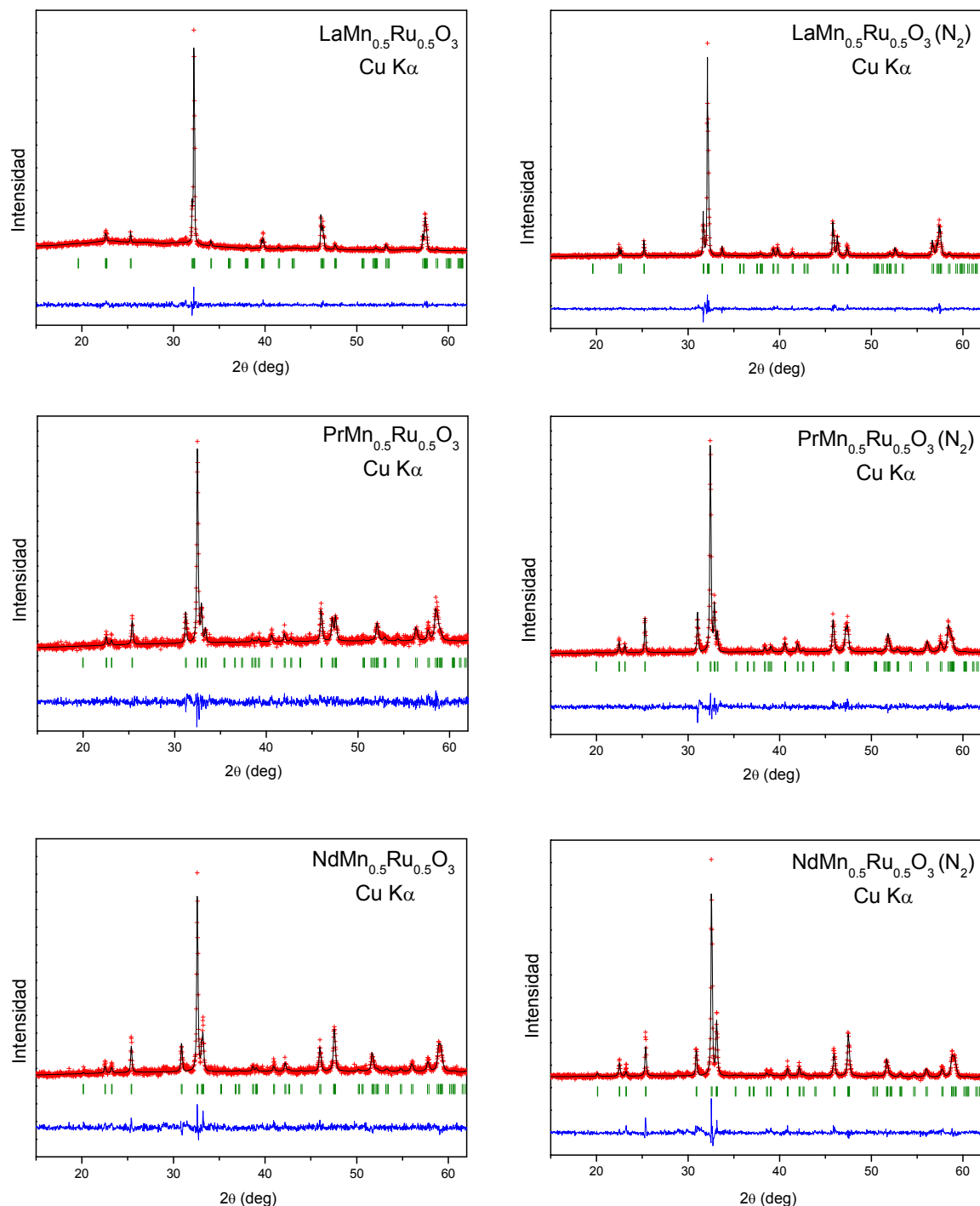
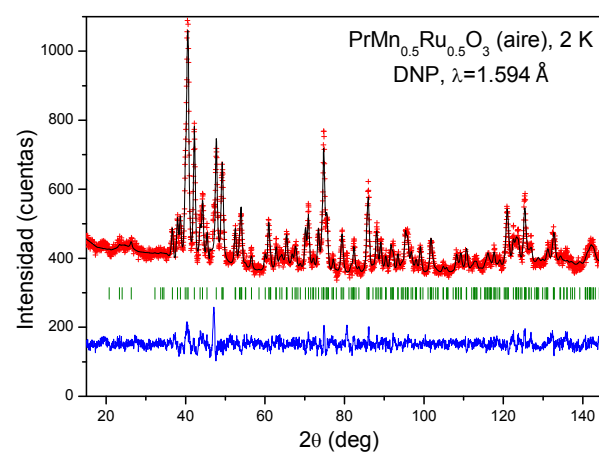
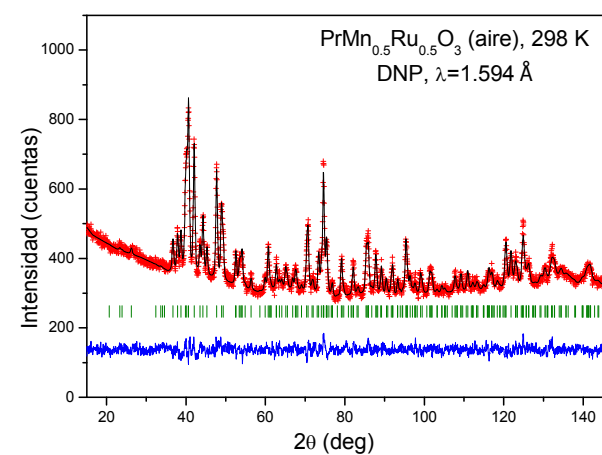
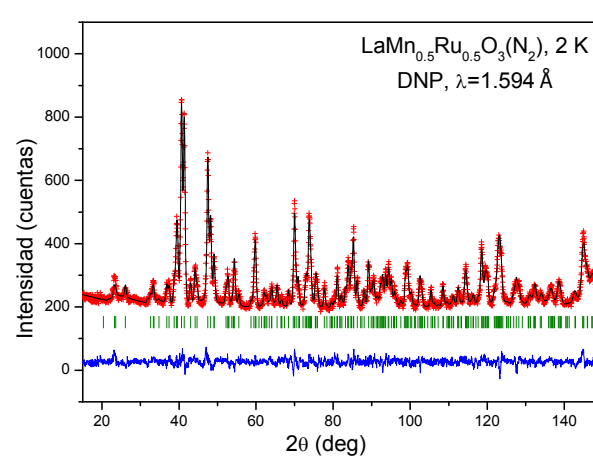
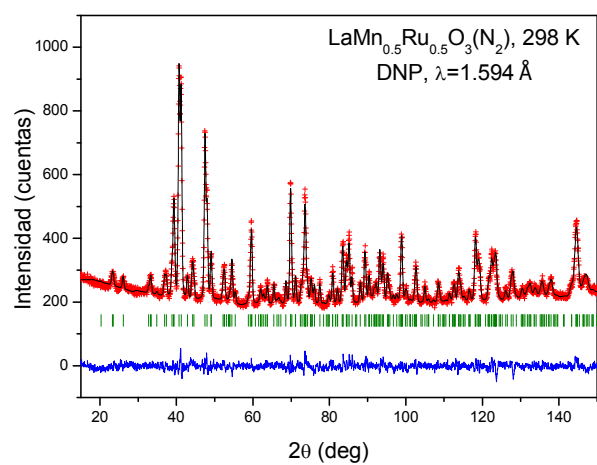
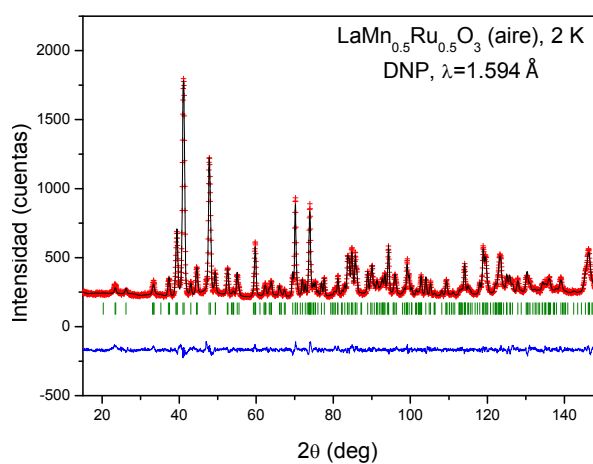
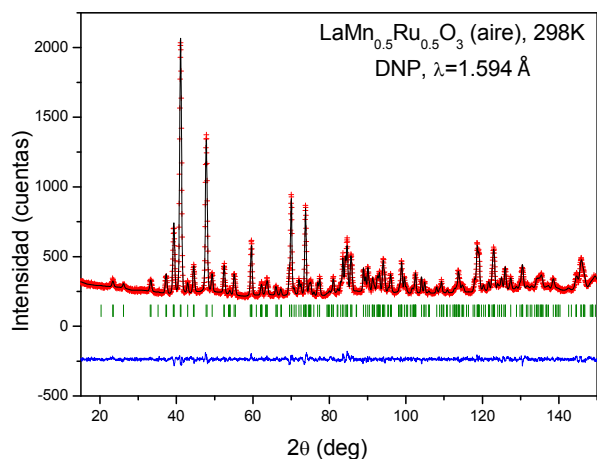


Figura V.9. Refinamientos Rietveld de las estructuras de los compuestos  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$   $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$  y  $\text{Nd}$  a partir de los datos obtenidos por DRX a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg para la estructura cristalina de la fase (fila de líneas verdes).

A continuación, se llevaron a cabo experimentos de DNP en el instrumento D2B (ILL-Grenoble) a temperatura ambiente y a 2 K con el objetivo de realizar un estudio completo de la estructura cristalina y magnética de todas las muestras. El modelo estructural, previamente utilizado para refinar la estructura a partir de los datos de DRX, resultó satisfactorio para explicar la estructura cristalina refinada a partir de los datos de DNP. Adicionalmente, se trató de refinar las estructuras en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ , sin embargo, a partir del refinamiento de los factores de ocupación de los cationes, se obtuvo un grado de inversión de los átomos de Mn y Ru en los sitios B aproximadamente igual al 50%, que llevó a descartar esta simetría en la que los cationes están ordenados, y adoptar el modelo  $Pbnm$ . En el modelo ortorrómbico, como se ha comentado anteriormente, los parámetros de celda están relacionados con  $a_0$  ( $a_0 \approx 3.8 \text{ \AA}$  en la perovskita ideal) como  $a \approx \sqrt{2}a_0$ ,  $b \approx \sqrt{2}a_0$ ,  $c \approx 2a_0$ ; los átomos R se sitúan en la posiciones  $4c$  ( $x$  y  $1/4$ ), Mn y Ru distribuidos al azar en los sitios  $4b$  ( $1/2$  0), y los O en  $4c$  ( $x$  y  $1/4$ ) y  $8d$  ( $x$  y  $z$ ). Tras el análisis Rietveld inicial, se refinaron los factores de ocupación, encontrándose presencia de vacantes catiónicas en todos los compuestos. Esto es equivalente a la hiper-estequiometría de oxígeno, que se ha mencionado antes, pero que no tiene cabida en la estructura perovskita. A partir de estos datos, las fórmulas cristalográficas calculadas son:  $\text{LaMn}_{0.549}\text{Ru}_{0.449}\text{O}_{3.24}$ ,  $\text{N}_2\text{-LaMn}_{0.560}\text{Ru}_{0.440}\text{O}_3$ ,  $\text{PrMn}_{0.533}\text{Ru}_{0.467}\text{O}_{3.18}$ ,  $\text{N}_2\text{-PrMn}_{0.554}\text{Ru}_{0.446}\text{O}_3$ ,  $\text{NdMn}_{0.574}\text{Ru}_{0.426}\text{O}_{3.10}$ , y  $\text{N}_2\text{-NdMn}_{0.568}\text{Ru}_{0.432}\text{O}_3$ . En todos los casos las muestras parecen tener un contenido en Ru menor al nominal, quizá relacionado con el método de síntesis que involucra suspensiones de  $\text{RuO}_2$  en una solución de citratos de los demás metales. Una parte minoritaria del  $\text{RuO}_2$  puede quedar adherido a las cápsulas de porcelana, por lo que las muestras finales no presentan señales de ese óxido. Se asume que el Ru entra en la estructura como tetravalente, y la valencia del manganeso oscila entre +2 y +3, con más proporción de +3 para las fases preparadas al aire (e incluso una pequeña proporción de +4 en la de La).

La Figura V.10 muestra los difractogramas de DNP observados y calculados para todas las muestras, obtenidas al aire y en corriente de  $\text{N}_2$ . Las Tablas V.6 y V.7 resumen los parámetros de red, volumen, factores térmicos, factores de ocupación, factores de fiabilidad y las principales distancias y ángulos de enlace.



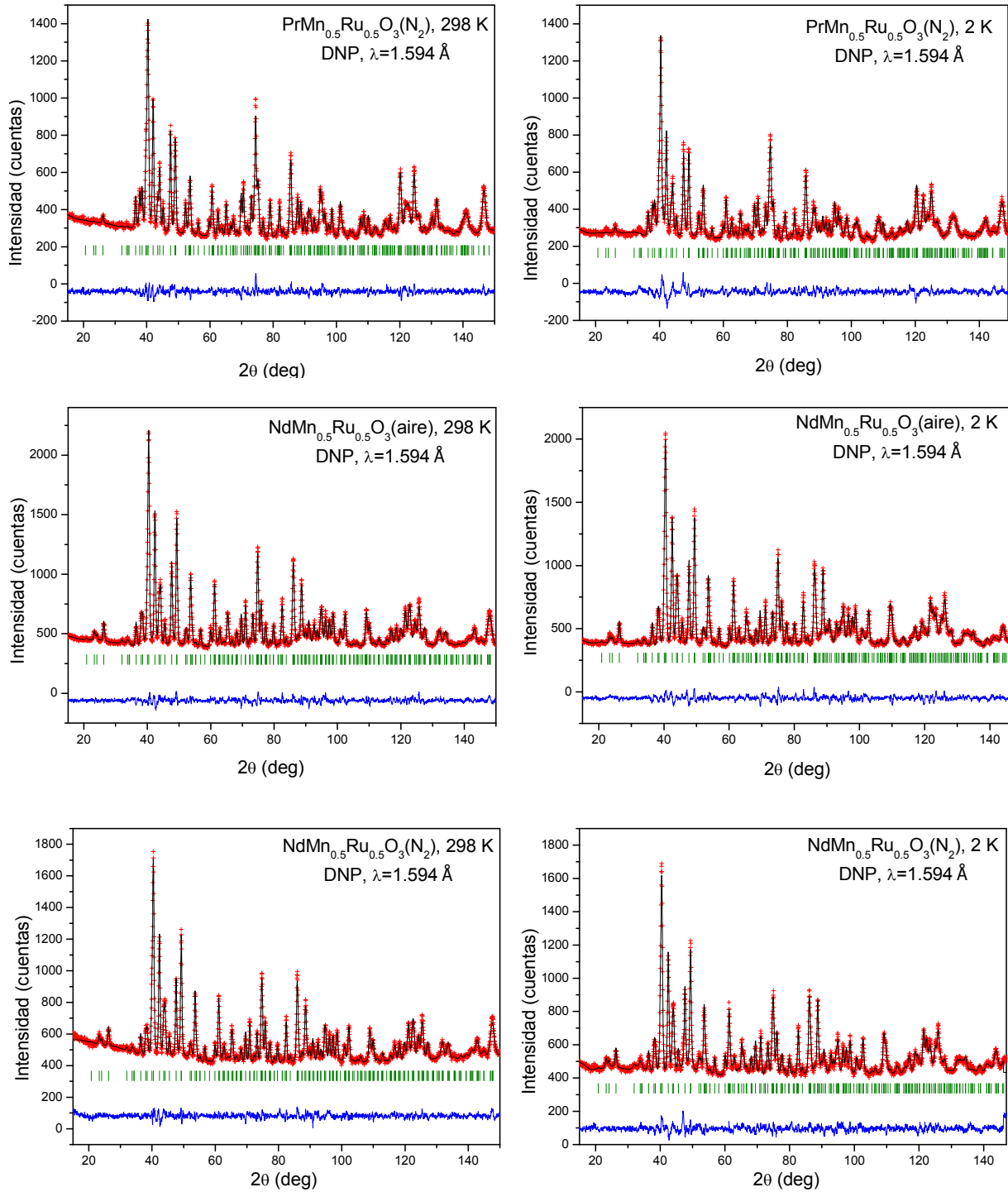


Figura V.10. Refinamientos Rietveld de las estructuras ortorrómbicas ( $Pbnm$ ) de los compuestos de la serie  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$  a partir de los datos obtenidos en el difractor D2B (ILL) a temperatura ambiente y 2 K. Se muestran los diagramas observados (cruces), calculados (línea negra), diferencia (línea azul) y reflexiones de Bragg (líneas verdes).

Tabla V.6. Parámetros de celdilla unidad, volumen, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de fiabilidad de los compuestos de la serie  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$  obtenidos en aire y en  $\text{N}_2$ , tras el refinamiento de las estructuras a partir de los datos de DNP a 298 K y 2 K.

		$\text{LaMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$ (aire)		$\text{PrMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$ (aire)		$\text{NdMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$ (aire)	
		RT	2 K	RT	2 K	RT	2 K
<b>R</b>	a (Å)	5.5513(1)	5.5387(1)	5.4407(3)	5.4234(4)	5.3928(5)	5.3784(2)
	b (Å)	5.5909(1)	5.5959(1)	5.7183(4)	5.7361(4)	5.7799(2)	5.7900(2)
	c (Å)	7.8399(2)	7.8210(2)	7.6980(5)	7.6666(5)	7.6468(3)	7.6214(3)
	V (Å <sup>3</sup> )	243.322(8)	242.41(1)	239.50(3)	238.50(3)	238.35(1)	237.34(1)
	TG	3.26		3.14		3.06	
	x	0.9933(5)	0.9930(5)	0.9884(10)	0.9895(11)	0.9854(3)	0.9848(4)
	y	0.0366(3)	0.0399(3)	0.0615(9)	0.0604(10)	0.0687(3)	0.0712(3)
	B (Å <sup>2</sup> )	1.213(11)	0.92(3)	1.85(5)	1.63(5)	1.25(3)	1.34(4)
	F <sub>ocup</sub>	0.925	0.925	0.942	0.942	0.968	0.968
	Mn/Ru						
<b>O1</b>	B (Å <sup>2</sup> )	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	F <sub>ocup</sub> Mn/Ru	0.508/0.416	0.508/0.416	0.502/0.440	0.502/0.440	0.556/0.412	0.556/0.412
	x	0.0729(4)	0.0734(4)	0.0846(6)	0.0835(7)	0.0879(4)	0.0889(4)
	y	0.4858(4)	0.4851(4)	0.4796(6)	0.4780(7)	0.4752(4)	0.473584
	B (Å <sup>2</sup> )	1.49(2)	1.16(4)	1.33(4)	1.57(4)	1.49(5)	1.30(5)
	x	0.71381(2)	0.7127(3)	0.7017(4)	0.6989(6)	0.6988(3)	0.6986(3)
	y	0.28833(2)	0.2897(3)	0.3046(4)	0.3041(6)	0.3103(3)	0.3099(3)
	z	0.0387(2)	0.0392(3)	0.0435(3)	0.0454(4)	0.0474(2)	0.0484(2)
	B (Å <sup>2</sup> )	1.32(1)	1.05(3)	1.42(3)	1.82(3)	1.36(3)	1.33(3)
	Factores de fiabilidad						
<b>O2</b>	R <sub>p</sub>	2.35	2.67	2.23	2.34	2.29	2.46
	R <sub>exp</sub>	2.32	2.35	2.32	2.16	1.81	1.85
	R <sub>wp</sub>	3.00	3.45	2.82	3.08	2.94	3.27
	χ <sup>2</sup>	1.66	2.16	1.47	2.03	2.64	3.13
	R <sub>I</sub>	3.80	4.29	6.21	6.42	3.67	3.96

		$\text{LaMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ (N <sub>2</sub> )		$\text{PrMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ (N <sub>2</sub> )		$\text{NdMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ (N <sub>2</sub> )	
		RT	2 K	RT	2 K	RT	2 K
<b>R</b>	a (Å)	5.5467(2)	5.5298(2)	5.4450(2)	5.4302(3)	5.4030(2)	5.3883(2)
	b (Å)	5.6549(2)	5.6711(2)	5.7596(2)	5.7730(3)	5.7840(2)	5.7964(3)
	c (Å)	7.8356(3)	7.8048(3)	7.6948(3)	7.6644(4)	7.6529(3)	7.6230(4)
	V (Å <sup>3</sup> )	245.77(2)	244.76(2)	241.31(1)	240.27(2)	239.16(2)	238.09(2)
	TG	3.005		3.03		3.007	
	x	-0.0094(5)	-0.0088(5)	-0.0125(5)	-0.0127(7)	0.9849(4)	0.9831(4)
	y	0.0470(4)	0.0485(4)	0.0634(5)	0.0622(7)	0.0685(3)	0.0691(4)
	B (Å <sup>2</sup> )	1.14(2)	0.98(4)	1.26(2)	0.99(4)	1.04(4)	1.07(5)
	Mn/Ru						
	F <sub>ocup</sub> Mn/Ru	0.560/0.440	0.560/0.440	0.554/0.446	0.554/0.446	0.568/0.432	0.568/0.432
<b>O1</b>	x	0.0785(5)	0.0789(6)	0.0879(4)	0.0865(5)	0.0919(4)	0.0913(5)
	y	0.4855(5)	0.4834(6)	0.4769(3)	0.4758(5)	0.4758(4)	0.4753(5)
	B (Å <sup>2</sup> )	1.27(3)	1.30(6)	1.12(2)	1.18(4)	1.13(5)	1.29(7)
	x	0.7120(4)	0.7115(4)	0.7026(3)	0.7018(4)	0.6997(4)	0.6989(4)
	y	0.2948(4)	0.2974(4)	0.3063(3)	0.3058(4)	0.3094(4)	0.3082(4)
	z	0.0410(2)	0.0420(3)	0.0450(2)	0.0465(3)	0.0474(3)	0.0491(3)
	B (Å <sup>2</sup> )	1.26(1)	1.04(4)	1.27(1)	1.12(2)	1.22(3)	1.29(7)
	Reliability factors						
	R <sub>p</sub>	2.85	2.91	2.66	3.31	1.94	2.24
	R <sub>exp</sub>	2.81	2.79	2.40	2.28	1.79	1.96
<b>O2</b>	R <sub>wp</sub>	3.62	3.73	3.38	4.31	2.48	2.89
	χ <sup>2</sup>	1.66	1.83	1.97	3.57	1.92	2.18
	R <sub>I</sub>	5.82	5.07	4.10	5.03	3.44	4.78



Tabla V.7. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para compuestos de la serie  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$  obtenidos del refinamiento estructural a partir de los datos de difracción de neutrones a 298 K y 2 K.

		$LaMn_{0.5}Ru_{0.5}O_{3+\delta}$ (aire)		$PrMn_{0.5}Ru_{0.5}O_{3+\delta}$ (aire)		$NdMn_{0.5}Ru_{0.5}O_{3+\delta}$ (aire)	
		RT	2 K	RT	2 K	RT	2 K
<b>Poliedro <math>RO_6</math></b>							
	R-O1	2.550(3)	2.531(3)	2.447(6)	2.449(7)	2.414(3)	2.404(9)
	R-O1	3.156(4)	3.152(4)	3.153(6)	3.143(8)	3.138(3)	3.143(10)
	R-O1	2.425(4)	2.421(4)	2.370(6)	2.364(8)	2.364(3)	2.356(9)
	R-O2(x2)	2.671(2)	2.662(2)	2.625(5)	2.626(6)	2.596(2)	2.572(9)
	R-O2(x2)	2.753(2)	2.740(2)	2.653(4)	2.650(5)	2.643(2)	2.646(6)
	R-O2(x2)	2.448 (2)	2.444(2)	2.399(5)	2.380(6)	2.370(2)	2.369(7)
$\langle R-O \rangle_{8 \text{ Short}}$		2.590(2)	2.581(3)	2.521(5)	2.516(6)	2.493(2)	2.492(8)
<b>Octaedro Mn/Ru</b>							
	Mn/Ru-O1 (x2)	2.0029(5)	1.9988(5)	1.9822(8)	1.9735(9)	1.9747(5)	1.973(2)
	Mn/Ru-O2 (x2)	2.0247(3)	2.0275(17)	2.086(2)	2.080(3)	2.121(2)	2.118(5)
	Mn/Ru-O2 (x2)	2.0041(3)	2.0029(17)	1.999(3)	2.013(3)	1.993(2)	1.998(5)
$\langle Mn/Ru-O \rangle$ $10^4 \Delta_d$		2.0106(4)	2.0097(13)	2.022(2)	2.022(3)	2.029(3)	2.030(4)
Mn/Ru-O1-Mn/Ru (x2)		156.24(2)	156.03(2)	152.28(4)	152.44(4)	150.98(2)	150.47(2)
Mn/Ru-O2-Mn/Ru (x4)		155.81 (1)	155.25(7)	150.14(10)	149.31(13)	147.80(7)	147.60(7)
$\langle Mn/Ru-O-Mn/Ru \rangle$		155.95 (1)	155.51(5)	150.85(8)	150.35(9)	148.86(5)	148.56(5)

		$LaMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$ ( $N_2$ )		$PrMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$ ( $N_2$ )		$NdMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$ ( $N_2$ )	
		RT	2 K	RT	2 K	RT	2 K
<b>Poliedro <math>RO_6</math></b>							
	R-O1	2.528(4)	2.514(4)	2.444(3)	2.448(5)	2.426(3)	2.426(4)
	R-O1	3.176(4)	3.174(4)	3.172(3)	3.156(5)	3.161(3)	3.142(3)
	R-O1	2.415(4)	2.406(4)	2.365(3)	2.367(5)	2.349(3)	2.357(3)
	R-O2(x2)	2.652(3)	2.650(3)	2.618(3)	2.610(4)	2.592(3)	2.571(3)
	R-O2(x2)	2.740(2)	2.728(3)	2.662(2)	2.665(3)	2.651(2)	2.656(3)
	R-O2(x2)	2.445(3)	2.433(3)	2.398(3)	2.383(4)	2.375(3)	2.365(3)
$\langle R-O \rangle_{8 \text{ Short}}$		2.577(3)	2.568(3)	2.521(3)	2.516(4)	2.501(3)	2.496(3)
<b>Octaedro Mn/Ru</b>							
	Mn/Ru-O1(x2)	2.0084(6)	2.0016(7)	1.9868(5)	1.9778(7)	1.9814(6)	1.9734(7)
	Mn/Ru-O2(x2)	2.065(2)	2.078(2)	2.109(2)	2.108(2)	2.121(2)	2.117(2)
	Mn/Ru-O2(x2)	2.000(2)	1.993(2)	1.997(2)	2.002(2)	1.995(2)	2.002(2)
$\langle Mn/Ru-O \rangle$ $10^4 \Delta_d$		2.025(2)	2.024(2)	2.031(2)	2.029(2)	2.032(1)	2.031(2)
Mn/Ru-O1-Mn/Ru(x2)		154.51(3)	154.23(3)	151.04(2)	151.31(3)	149.85(2)	149.90(3)
Mn/Ru-O2-Mn/Ru(x4)		153.89(9)	153.16(9)	149.65(7)	149.26(9)	148.10(8)	147.77(9)
$\langle Mn/Ru-O-Mn/Ru \rangle$		154.10(7)	153.52(7)	150.11(5)	149.94(7)	148.68(6)	148.48(7)

El tamaño de la celda unidad de las muestras  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$  varía linealmente con el radio iónico de la tierra rara (Figura V.11). Se observa una disminución de los parámetros  $a$  y  $c$ , y un aumento del parámetro  $b$ , siendo la diferencia entre los parámetros  $a$  y  $b$  mayor a medida que disminuye el tamaño de la tierra rara. Esta mayor distorsión de la celda unidad se puede observar en los diagramas de DRX, si bien se aprecia que la reflexión más intensa presenta el mayor desdoblamiento en el caso del  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ . En el eje derecho de la Figura V.11 se representa la variación de volumen en función del radio iónico de la tierra rara para las fases obtenidas al aire y en  $\text{N}_2$ ; en ambos casos se advierte un aumento lineal del volumen con el tamaño de la tierra rara y además se observa un incremento de volumen en las fases estequiométricas respecto a las no estequiométricas, debido a la presencia de vacantes catiónicas en estas últimas.

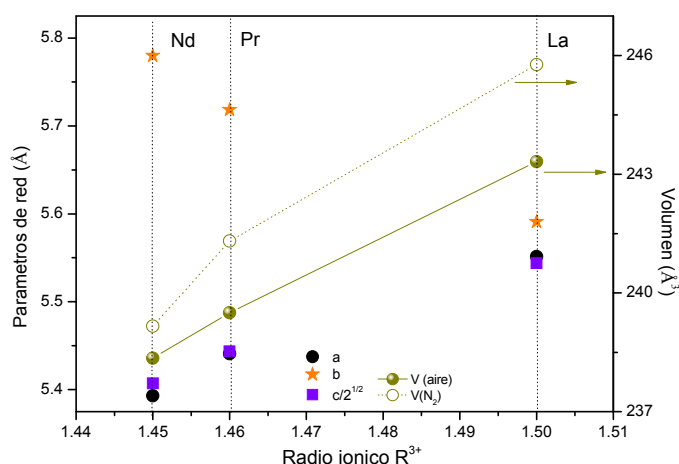


Figura V. 11. Evolución de los parámetros de red (eje izquierdo) y del volumen (eje derecho) en función del radio iónico de la tierra rara.

Las distancias medias  $\langle \text{R-O} \rangle$  disminuyen con el radio iónico de  $\text{R}^{3+}$ : 2.590(2) Å, 2.521(5) Å y 2.493(2) Å para  $\text{R} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$  y  $\text{Nd}$  de las muestras obtenidas al aire, y 2.577(3) Å, 2.521(3) Å y 2.501(3) Å para las fases estequiométricas, tratadas posteriormente con  $\text{N}_2$ ; sin embargo, las distancias  $\langle \text{Mn/Ru-O} \rangle$  aumentan, (2.0106(4), 2.022(2) y 2.029(3) Å respectivamente), lo que está directamente relacionado con la presencia de vacantes en la posición A. Teniendo en cuenta las fórmulas estequiométricas, obtenidas a partir de las respectivas ocupaciones refinadas de los datos de DNP,  $\text{LaMn}_{0.549}\text{Ru}_{0.449}\text{O}_{3.24}$ ,  $\text{PrMn}_{0.533}\text{Ru}_{0.467}\text{O}_{3.18}$  y  $\text{Nd}_{0.968}\text{Mn}_{0.556}\text{Ru}_{0.412}\text{O}_3$ , la valencia total de la posición B (Mn/Ru) es +3.48, +3.36 y +3.20 respectivamente, lo que justifica el aumento del tamaño de los octaedros

$(Mn/Ru)O_6$  a pesar de que el volumen total de la celda unidad disminuye. En el caso de las muestras estequiométricas, donde el estado de oxidación promedio de la posición B es +3, las distancias  $\langle Mn/Ru-O \rangle$  son superiores a las correspondientes a las muestras obtenidas al aire; la variación de estas distancias de enlace a lo largo de la serie es muy sutil, y podría relacionarse con una mayor cantidad de  $Mn^{2+}$  (0.83 Å) frente a  $Ru^{4+}$  (0.62 Å) en las posiciones octaédricas.

El ángulo de enlace promedio  $\langle Mn/Ru-O-Mn/Ru \rangle$  sufre mayores desviaciones con respecto al valor ideal (180°) a medida que disminuye el tamaño de  $R^{3+}$ . Mediante esta distorsión de la red octaédrica, se optimizan las distancias R-O y por tanto, se mejora el empaquetamiento estructural. La variación de los parámetros internos se representa en la Figura V.12.

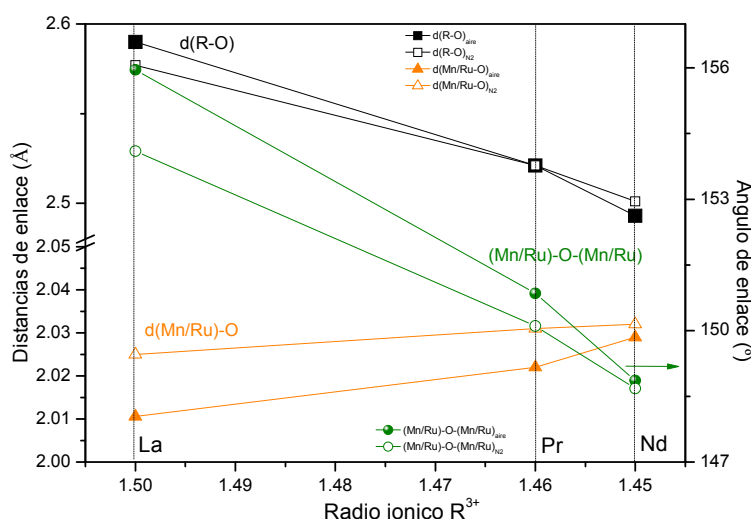


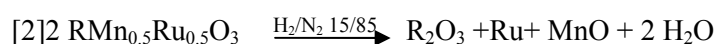
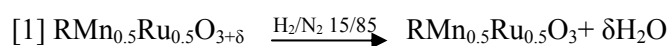
Figura V.12. Distancias de enlace R-O y Mn/Ru-O (eje izquierdo) y ángulo de enlace (Mn/Ru)-O-(Mn/Ru) (eje derecho) en función del tamaño de la tierra rara.

Los experimentos de DNP a baja temperatura fueron realizados con el objetivo de determinar las estructuras magnéticas de todos los compuestos, sin embargo, no se observaron diferencias entre los patrones de difracción a temperatura ambiente y a 2 K, como ilustra la Figura V.10, comparando los diagramas de la columna de la izquierda (295 K) con los de la derecha (2 K). La ausencia de contribución magnética a baja temperatura indica un establecimiento imperfecto del orden a largo alcance, que puede ser debido a la formación de un estado *spin-glass* impulsado por frustración magnética. A pesar de la imposibilidad de

determinar la estructura magnética, la estructura cristalina fue refinada y los parámetros estructurales se muestran en las Tablas V.6 y V.7. Al comparar los datos obtenidos del refinamiento de las estructuras a 298 K y 2 K, se observa, en todas las fases, una contracción de la celdilla unidad. La disminución del volumen de la celdilla unidad no va acompañada de una disminución de todos los parámetros de red, pues aunque  $a$  y  $c$  sufren un decrecimiento, se observa un aumento del parámetro de red  $b$  al disminuir la temperatura. Este hecho se puede relacionar con que la estructura tiende a distorsionarse más al enfriar, y por lo tanto el efecto es el mismo que comentamos anteriormente referido a la variación de los parámetros con el radio iónico de la tierra rara, dado el esquema de giro de los octaedros: el incremento de la distorsión de la perovskita induce un incremento del parámetro  $b$ , es decir, recorrer la serie de La a Nd equivale a enfriar la estructura.

#### *V.4.1.2. Análisis térmico*

El análisis térmico de las muestras  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$  obtenidas al aire, y de las muestras  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ , obtenidas a partir de las fases anteriores, añadiendo un tratamiento térmico a 900 °C durante 12 h en atmósfera de  $\text{N}_2$ , ha sido esencial para averiguar su contenido de oxígeno, en complemento con los datos de neutrones descritos anteriormente. La evolución térmica de las muestras, en el rango de temperatura 25-950 °C y atmósfera reductora  $15\text{H}_2/85\%\text{N}_2$ , se ilustra en la Figura V.13. Inicialmente, se llevan a cabo experimentos partiendo de las muestras obtenidas al aire, y en las curvas termogravimétricas se advierte la presencia de dos platós. El primero, a una temperatura aproximada de 300, 350 y 450 °C para las muestras  $\text{R} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$  y  $\text{Nd}$  respectivamente, corresponde a la pérdida del oxígeno en exceso de la perovskita. En el segundo escalón, las muestras se descomponen completamente en  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru}$  metal y  $\text{MnO}$ . Ambos procesos se pueden describir según las siguientes ecuaciones:



La pérdida total de peso permite estimar el contenido de oxígeno presente en las fases iniciales,  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$  (Tabla V.6). Las fases intermedias, como se ha comentado anteriormente, fueron aisladas mediante un tratamiento térmico en atmósfera de  $\text{N}_2$ , partiendo de las muestras obtenidas al aire. Por otro lado, la pérdida de peso de los compuestos  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ , estimada a partir del análisis termogravimétrico, muestran la completa

estequiometría de oxígeno de todas las fases. Los resultados del análisis térmico están en buen acuerdo con las fórmulas estequiométricas determinada a partir datos de difracción de neutrones.

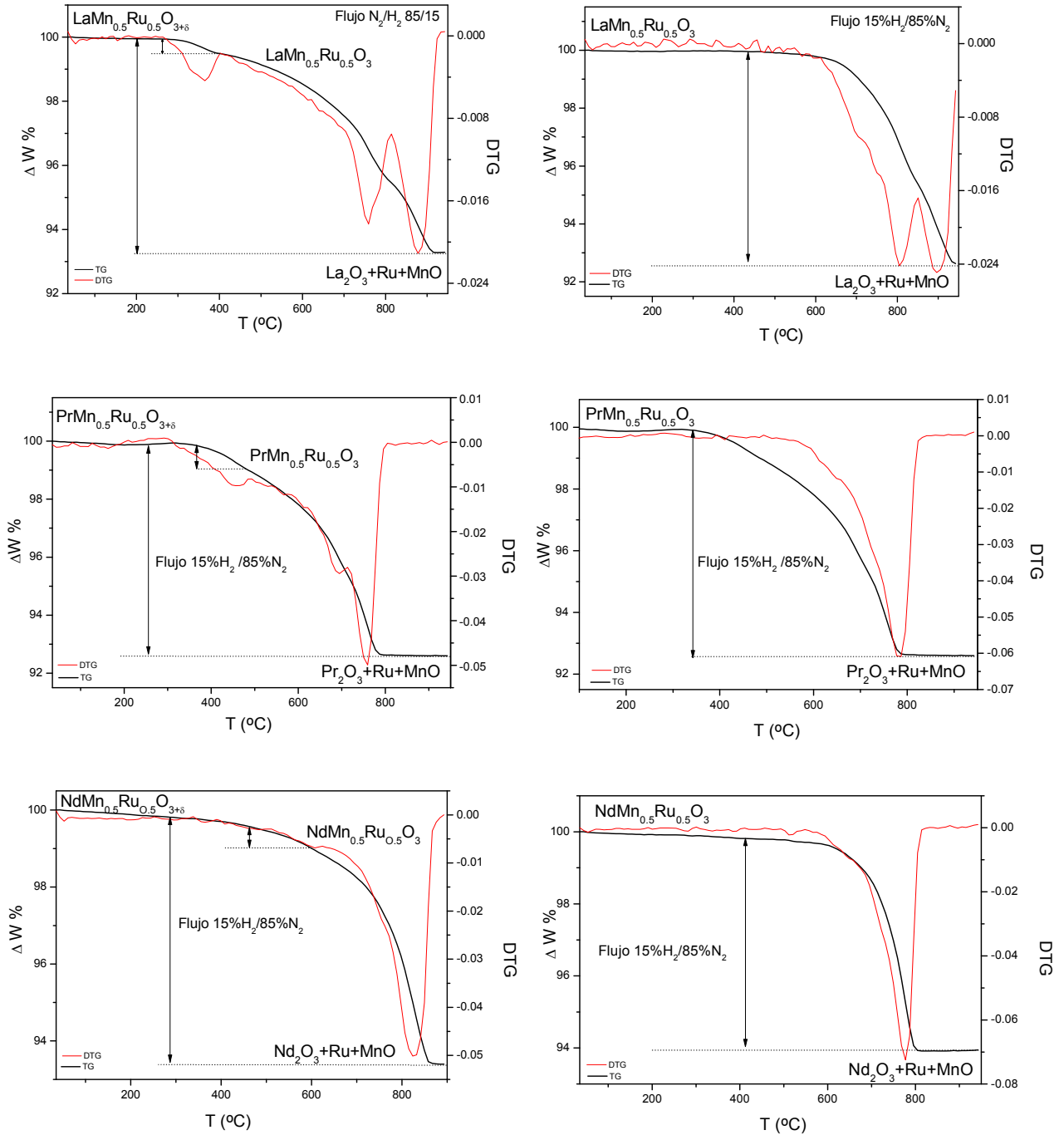
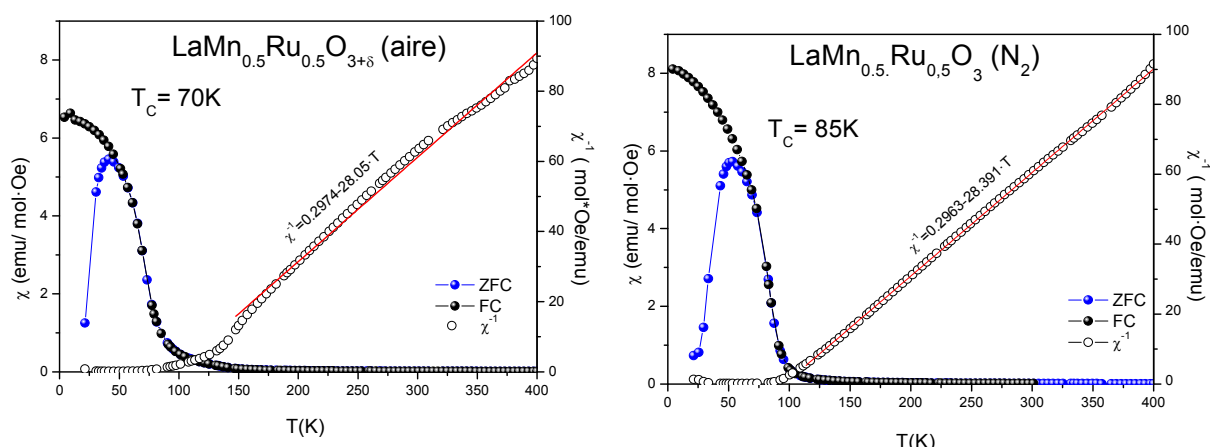


Figura V.13. Análisis térmico en flujo  $15\% H_2 / 85\% N_2$  (curvas termogravimétricas) de las perovskitas obtenidas al aire  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_{3+\delta}$  y con tratamientos adicionales en atmósfera de  $N_2$ ,  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$ .

### V.4.1.3. Propiedades magnéticas

Las gráficas de la susceptibilidad, medidas bajo condiciones ZFC y FC (eje izquierdo), y de la inversa de la susceptibilidad (eje derecho) en función de la temperatura para los diferentes miembros de la serie  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ , se muestran en la Figura V.14. La forma de las curvas es característica de un comportamiento ferromagnético, la transición desde el estado paramagnético a un estado magnéticamente ordenado tiene lugar a 70, 41 y 38 K para las muestras  $\text{R} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$  y  $\text{Nd}$  obtenidas al aire, y a 85, 50 y 42 K para las fases estequiométricas. La estimación de la temperatura de Curie se ha llevado a cabo a partir de la primera derivada de la curva ZFC.

En ambos compuestos  $\text{R} = \text{La}$ ,  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$  y  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ , la curva  $\chi$ -T medida en modo ZFC es muy diferente de aquella medida en FC. En la medida ZFC, al disminuir la temperatura, la susceptibilidad va aumentando, y a la temperatura de 70 y 85 K respectivamente, se observa un incremento brusco que corresponde con la transición magnética. A continuación la curva muestra un pico ancho a 42 y 52 K para las muestras obtenidas al aire y en corriente de  $\text{N}_2$  respectivamente, y finalmente la susceptibilidad cae hasta valores cercanos a cero. Por otro lado, la medida de FC sigue el mismo comportamiento hasta 44 y 60 K respectivamente, sin embargo, al disminuir la temperatura no se observa la presencia de un pico ancho sino que la susceptibilidad sigue aumentando. La divergencia entre las curvas ZFC y FC y la presencia de la cúspide en la curva ZFC, son características de los materiales con comportamiento *spin-glass* o *cluster-glass* que presentan procesos de relajación de la magnetización. En los óxidos  $\text{R} = \text{Pr}$  y  $\text{Nd}$  este comportamiento es muy sutil y probablemente quede eclipsado por el momento paramagnético de la tierra rara.



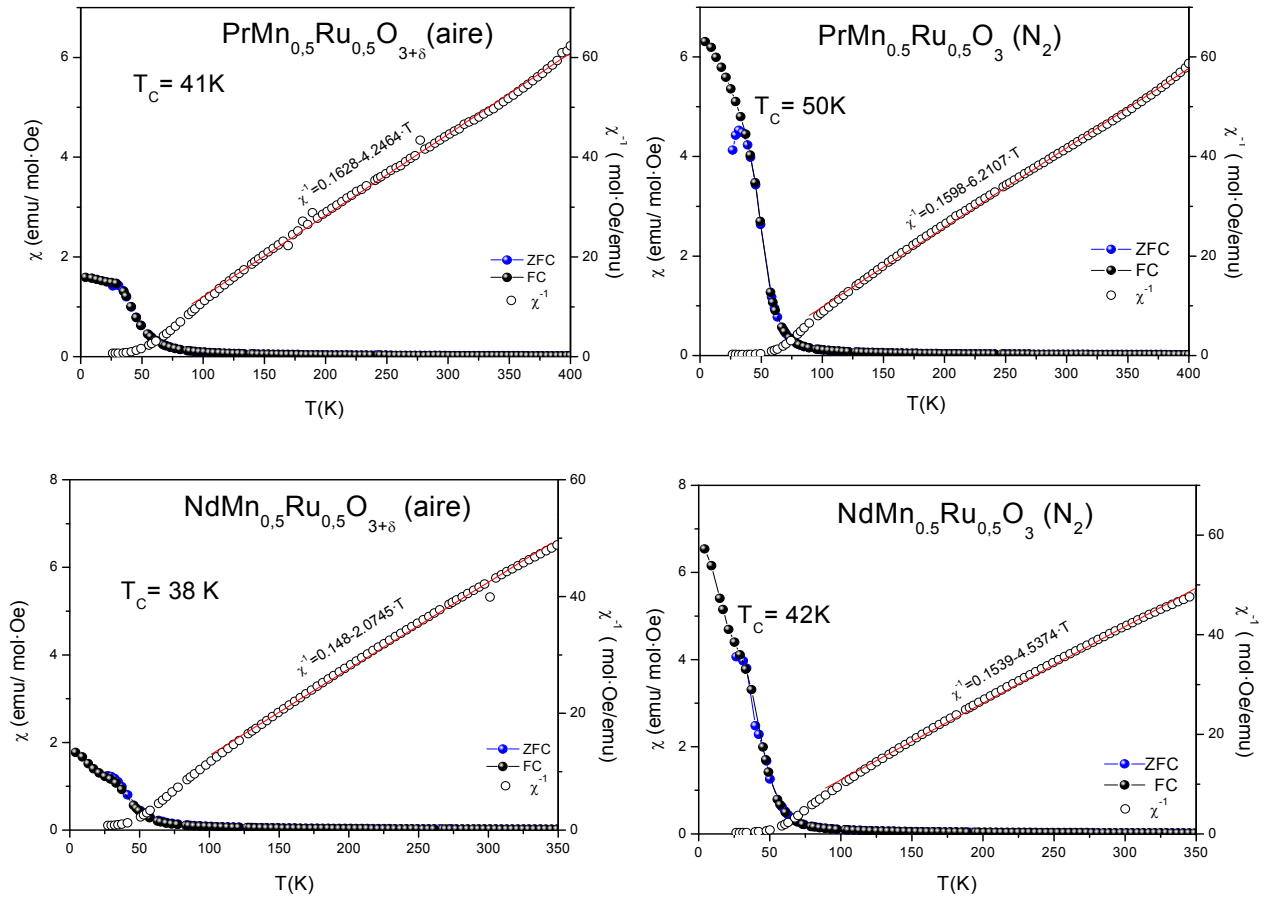


Figura V.14. Eje izquierdo: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para compuestos de la serie  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$ , medidos a 0.1 T. Eje derecho: Inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura, y ajuste a la ley de Curie-Weiss.

La inversa de la susceptibilidad a temperaturas superiores a la temperatura de orden magnético se ajusta razonablemente bien a la ley de Curie-Weiss. Los parámetros obtenidos del ajuste, momento magnético efectivo y temperatura de Weiss, se muestran en la Tabla V.8. El momento magnético, calculado como la suma vectorial de los momentos individuales de los cationes:  $5.92\mu_B$  para el  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ ),  $4.90\mu_B$  para el  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ),  $2.83\mu_B$  para el  $Ru^{4+}$  (LS  $4d^4$ ) y  $3.58\mu_B$  y  $3.62\mu_B$  para el  $Pr^{3+}$  y  $Nd^{3+}$  respectivamente, resulta en todos los casos, inferior al momento magnético efectivo determinado experimentalmente. Sin embargo, un examen detallado del ajuste de Curie-Weiss (Fig. V. 14) muestra una ligera curvatura de  $\chi^{-1}$  vs  $T$ , que sugiere la existencia de interacciones magnéticas de corto alcance a temperaturas muy superiores a  $T_C$ , y pone en tela de juicio los resultados de dicho ajuste. En cualquier caso, merece la pena mencionar que los valores de la temperatura de Weiss son positivos en todos los compuestos, confirmando la presencia de interacciones ferromagnéticas en el sistema.

Tabla V.8. Parámetros magnéticos de los compuestos de la serie obtenidos a partir de las medidas magnéticas.

Compuesto	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{calc}$ ( $\mu_B$ )	$T_C/K$	$\theta_{Weiss}/K$	$M_{s4K}(\mu_B/f.u.)$	$M_{scalc}(\mu_B/f.u.)$
$LaMn_{0.549}Ru_{0.449}O_{3.24}$	5.21	4.05	70	94	2.53	3.06
$N_2-LaMn_{0.560}Ru_{0.440}O_3$	5.10	4.67	85	96	2.91	3.56
$PrMn_{0.533}Ru_{0.467}O_{3.18}$	7.04	5.52	41	26	0.44	1.17
$N_2-PrMn_{0.554}Ru_{0.446}O_3$	7.10	5.88	50	39	1.32	1.55
$NdMn_{0.574}Ru_{0.426}O_{3.10}$	7.37	5.73	39	14	0.56	0.38
$N_2-NdMn_{0.568}Ru_{0.432}O_3$	7.23	5.92	42	29	1.44	0.60

Las isothermas de magnetización frente a campo magnético aplicado, medidas a 4, 50 (R= Pr) y 300 K se representan en la Figura V.15. A 300 K, las isothermas son lineales y prácticamente horizontales, el valor de la magnetización a 5 T es próximo a cero. Las isothermas a 4 K son características de materiales ferromagnéticos, se observa en todos los casos la presencia de ciclos de histéresis. Los compuestos R= La permiten predecir la disposición relativa de los espines en la subred B, ya que en estas fases la tierra rara no interviene en el magnetismo. La magnetización de saturación se alcanza a campos cercanos a 2 T en ambos compuestos R= La. La comparación del valor de la magnetización de saturación experimental con el valor calculado, teniendo en cuenta que el alineamiento paralelo de los espines,  $\uparrow Mn^{2+/3+/4+}$  (S=5/2, S=2, S=3/2)- $\uparrow Ru^{4+}$  (S=1), sugiere que los momentos magnéticos no se orientan completamente paralelos, si no que existe una cierta inclinación de los mismos; esto justifica el menor valor  $M_S$  respecto al valor teórico. En el caso de los óxidos R= Pr y Nd, los valores de la magnetización de saturación, tomados a campos H=0 T, sugieren que los cationes  $R^{3+}$  se orientan antiparalelamente a los espines de la subred B, justificando la presencia de valores de  $M_S$  inferiores a los correspondientes a R= La. A continuación, la aplicación del campo magnético externo provoca la polarización de la tierra rara, dando lugar a un progresivo aumento de la magnetización.



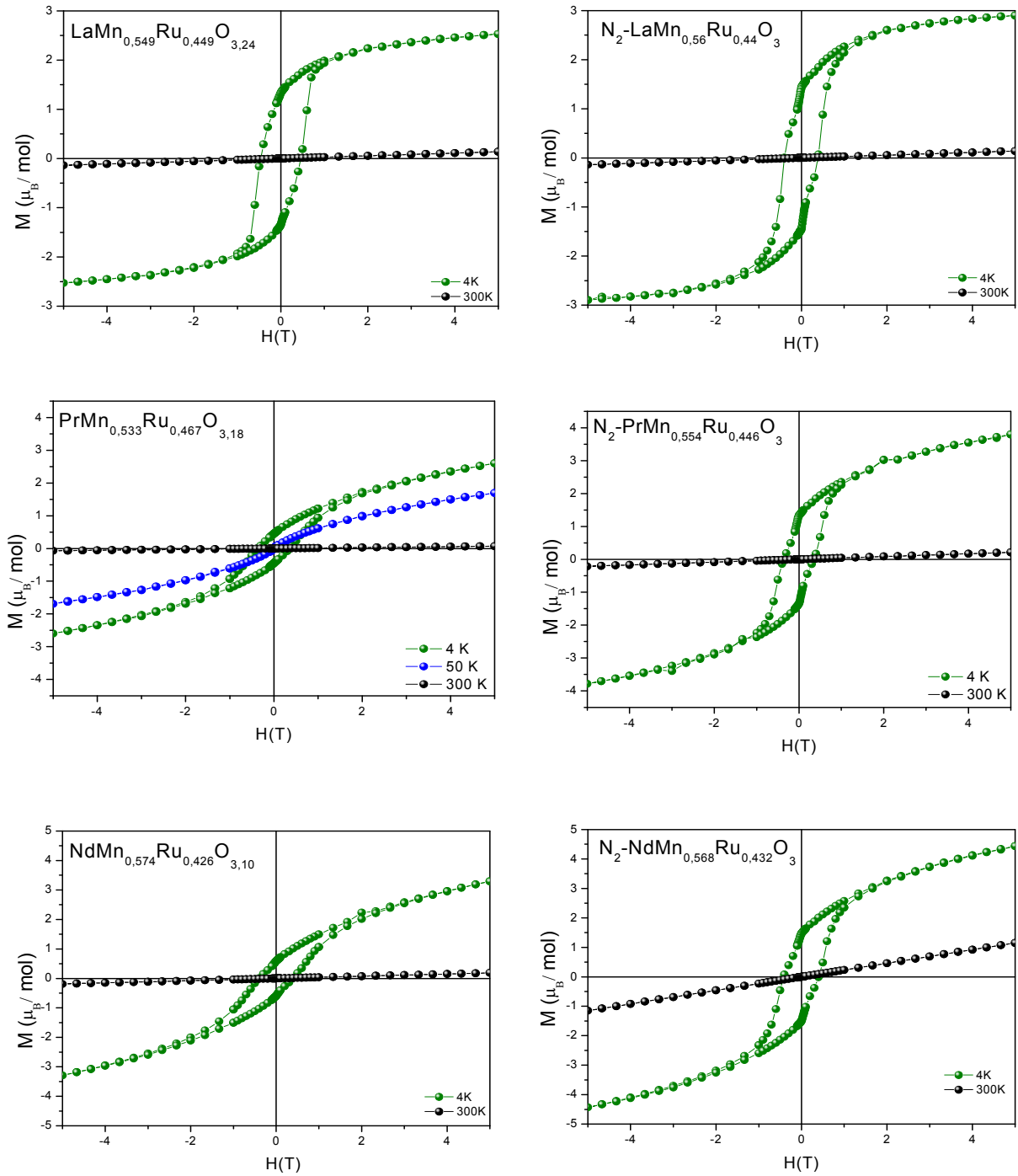


Figura V.15. Magnetización en función del campo magnético aplicado a 4, 50 (R= Pr) y 300 K para compuestos de la serie  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ .

La variación de la  $T_C$  en función del radio iónico de la tierra rara presenta un aumento prácticamente lineal (Figura V.16) en ambas series de compuestos  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$  y  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ , siendo estas temperaturas de orden magnético superiores en el caso de las fases estequiométricas. La presencia de vacantes catiónicas dificulta el establecimiento de

interacciones magnéticas entre los átomos de Mn y Ru, y por tanto, la temperatura de Curie en las fases estequiométricas resulta mayor que en las correspondientes con vacantes. La diferencia entre las temperaturas de los pares de compuestos estequiométricos y no estequiométricos va disminuyendo desde el La al Nd, si bien también disminuye el número de vacantes.

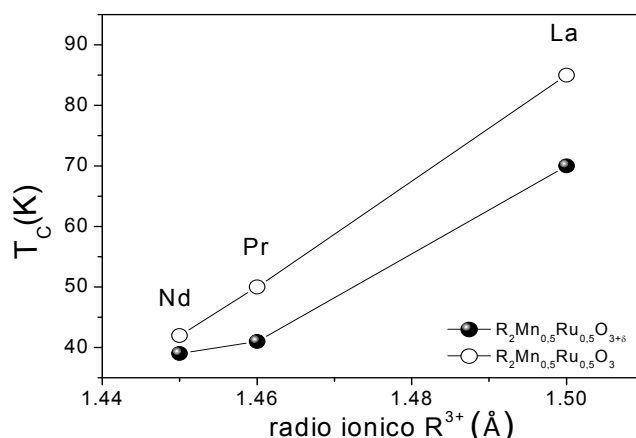


Figura V.16. Variación de la  $T_C$  en función del radio de la tierra rara.

El incremento de la temperatura de orden magnético con el aumento del radio de la tierra rara depende de dos factores: i) de la distancia Mn/Ru-O, y ii) del ángulo de enlace (Mn/Ru)-O-(Mn/Ru). En la Figura V.17, donde se representa la variación de la  $T_C$  en función de la distancia Mn/Ru-O y del ángulo Mn/Ru-O-Mn/Ru, se puede observar el efecto de ambas variables. En el primer caso, Figura V.17a, se observa que el acortamiento de la distancia Mn/Ru-O da lugar a un incremento de la temperatura de orden magnético, pues el solapamiento orbital se hace más efectivo y por tanto se mejoran las interacciones de superintercambio entre los átomos. Respecto al ángulo de inclinación de los octaedros, una mayor distorsión de la red octaédrica (mayor desviación del ángulo de enlace (Mn/Ru)-O-(Mn/Ru) del valor ideal de  $180^\circ$ ) provoca el empeoramiento de solapamiento orbital y por tanto, las interacciones de intercambio magnético se ven perturbadas, dando lugar a la disminución de la  $T_C$ . Según lo explicado anteriormente, la  $T_C$  disminuye al disminuir el radio de la tierra rara debido a la combinación de ambos efectos, el alargamiento de la distancia de enlace Mn/Ru-O y el aumento de la distorsión estructural (provocada para acomodar el efecto

producido por la reducción de tamaño de  $R^{3+}$ ), que empeoran las interacciones magnéticas entre los cationes de la subred B.

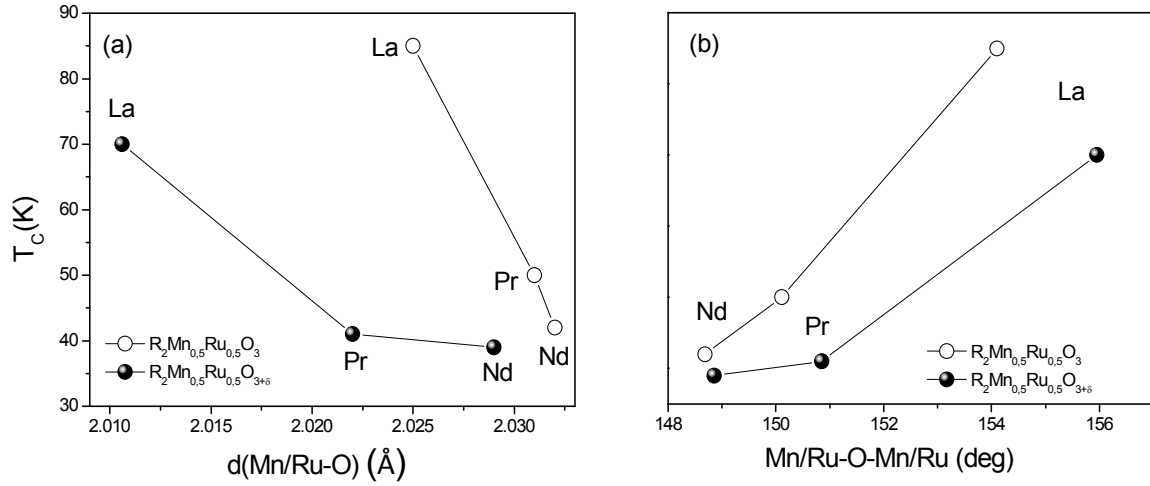


Figura V.17. Evolución de la  $T_C$  en función (a) de la distancia Mn/Ru-O y (b) del ángulo Mn/Ru-O-Mn/Ru.

#### V.4.1.4. Propiedades de transporte

En la Figura V.18 se representa la resistividad en función de la temperatura para las muestras  $LaMn_{0.5}Ru_{0.5}O_{3+\delta}$  y  $NdMn_{0.5}Ru_{0.5}O_{3+\delta}$ . En ambos casos se observa un aumento de la resistividad al disminuir la temperatura, que indica un comportamiento semiconductor aislante en todo el rango de temperaturas medido. A temperatura ambiente, la muestra con  $R=La$  tiene un valor de resistividad entorno a  $7 \Omega \cdot cm$ , el cuales dos órdenes de magnitud menor al valor de resistividad de su homólogo con  $R=Nd$  ( $\rho \sim 133 \Omega \cdot cm$ ).

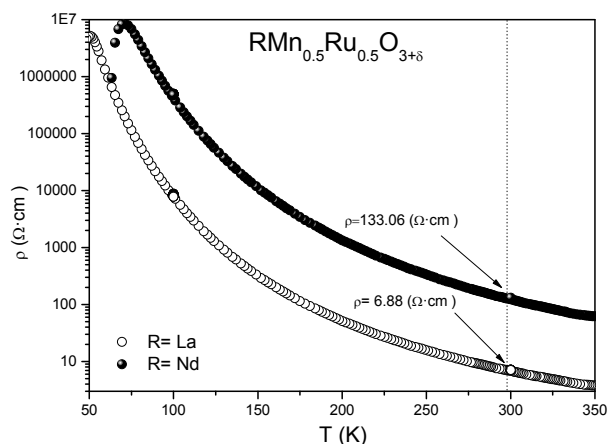


Figura V.18. Curva de resistividad vs. temperatura para las muestras  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$  y  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$ .

El aumento de la resistividad está directamente relacionado con la mayor concentración de vacantes catiónicas presentes en el compuesto de La. A partir de las fórmulas cristalográficas obtenidas de los datos de DNP, los porcentajes de estados de oxidación de los cationes Mn calculados son: 93%  $\text{Mn}^{3+}$ -7%  $\text{Mn}^{4+}$  para  $R=\text{La}$  y 60%  $\text{Mn}^{3+}$ -40%  $\text{Mn}^{2+}$  para  $R=\text{Nd}$ . En la Figura V.19, donde se ilustra el diagrama de bandas del compuesto  $\text{LaMnO}_{3.00+\delta}$ ,<sup>24</sup> se pone de manifiesto que en el caso del par  $\text{Mn}^{3+}$ -  $\text{Mn}^{2+}$ , el diagrama de bandas es típico de un material aislante, mientras que en el caso del par  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$ , el diagrama corresponde a un material con un comportamiento semiconductor con una mayor conductividad. Este mismo comportamiento se puede extrapolar a las fases  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$  y  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$  para explicar su comportamiento eléctrico con la temperatura.

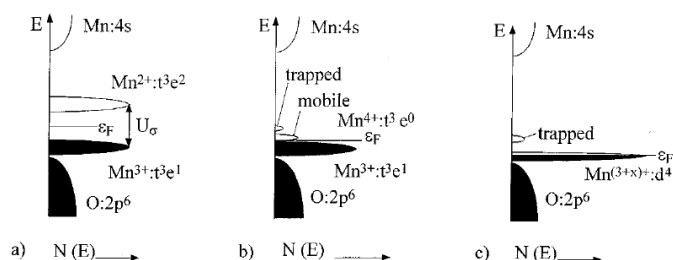


Figura V. 19. Esquema del diagrama de bandas de (a)  $\text{LaMnO}_{3.00}$ , (b) manganita semiconductor con valencia mixta y valores de  $\delta$  intermedios, (c)  $\text{LaMnO}_{3.00+\delta}$  con  $\delta > 0.13$  con comportamiento metálico.

## V.5. DISCUSIÓN

En este capítulo se ha realizado un estudio cristalográfico y magnético de las series de compuestos  $R_2NiRuO_6$  ( $R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y$  y  $Er$ ) y  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$  ( $R = La, Pr, Nd$ ). Es interesante comparar estas familias de perovskitas, en las que la posición B está ocupada por dos cationes diferentes, con los correspondientes extremos de la serie, es decir, con  $RNiO_3$ ,<sup>25,26,27,28</sup>  $RMnO_3$ <sup>24,29,30,31,32,33</sup> y  $RRuO_3$ .<sup>34</sup>

En primer lugar, los compuestos de los miembros de la familia de compuestos  $RNiO_3$  ( $R = Pr-Lu$ ), donde la estabilización del estado de oxidación trivalente del Ni requiere condiciones extremas de síntesis, se han preparado a alta presión y alta temperatura; al sustituir Ni por  $Ru^{4+}$ , para obtener la doble perovskita  $R_2NiRuO_6$ , las condiciones de síntesis se suavizan debido a que el estado divalente del níquel se obtiene fácilmente al aire. Un cambio estructural está acompañando, generalmente, por un cambio en las propiedades físicas. En los niquelatos  $RNiO_3$  se observa una transición metal-aislante asociada a una transición de fase, de simetría ortorrómbica a monoclinica. La reorganización estructural da lugar al desdoblamiento de los sitios cristalográficos de los átomos de Ni, pasando de ocupar las posiciones  $4b$  (en simetría ortorrómbica) a ocupar las posiciones  $2d$  y  $2c$  (simetría monoclinica), hecho que se justifica con la presencia de una desproporción de carga  $2Ni^{3+} \rightarrow Ni^{(3-\delta)+} + Ni^{(3+\delta)+}$  a la temperatura de transición metal-aislante. La distorsión monoclinica da lugar a la localización de la carga y por tanto, a un comportamiento aislante. La introducción de Ru en el sitio B de la perovskita  $RNiO_3$ , produce un efecto similar, pues implica la localización de cargas, y por tanto, en estas fases se observa comportamiento aislante. Respecto a las propiedades magnéticas, sólo es posible comparar el compuesto  $YNiO_3$  con el correspondiente  $Y_2NiRuO_6$ , pues en el resto de compuestos pertenecientes a la familia de dobles perovskitas, el comportamiento magnético se ve enmascarado por el fuerte paramagnetismo de la tierra rara. Al comparar la temperatura de orden magnético de ambos compuestos, 145 K para  $YNiO_3$  y 93 K para el  $Y_2NiRuO_6$ , se observa un valor inferior para la fase con rutenio, hecho relacionado con los momentos magnéticos del Ni en distintos estados de oxidación:  $Ni^{2+}$  ( $S=1$ ) y  $Ni^{3+}$  ( $S=3/2$ ); los compuestos con  $Ni^{2+}$  presentan las interacciones magnéticas más débiles, lo que justifica una reducción de la  $T_N$ .

De manera similar que en el caso anterior, a continuación se van a comparar las fases  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$  con las perovskitas simples  $RMnO_3$ . Las manganitas son sistemas muy

complejos que exhiben una amplia variedad de fases estructurales y magnéticas dependiendo de su estequiometría y de la naturaleza de la tierra rara. En el compuesto  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , el comportamiento magnético cambia de antiferromagnético a ferromagnético a medida que aumenta  $\delta$ , pues al aumentar el contenido de  $\text{Mn}^{4+}$  se modifica la naturaleza de las interacciones. En la fase estequiométrica, los cationes  $\text{Mn}^{3+}$  se acoplan vía  $e_g^1\text{-O}_{2p\sigma}\text{-}e_g^1$  ferromagnéticamente en el plano  $ab$ , y a su vez, estos planos se acoplan vía  $t_{2g}^3\text{-O}_{2p\pi}\text{-}t_{2g}^3$  antiferromagnéticamente a lo largo del eje  $c$ , resultando un comportamiento magnético global tipo antiferromagnético; al aumentar  $\delta$ , la creación de vacantes catiónicas implica la presencia de cationes  $\text{Mn}^{4+}$  que dan lugar a interacciones de doble intercambio entre el  $\text{Mn}^{4+}$  y el  $\text{Mn}^{3+}$ , de naturaleza ferromagnética. En las perovskitas dobles, la sustitución de  $\text{Ru}^{4+}$  en la posición B de esta familia de óxidos, da lugar a la reducción de los cationes Mn, que adquieren valencia divalente. Sin embargo, en nuestro caso, todos los compuestos presentan valencia mixta  $2+/3+$  (e incluso parte de  $\text{Mn}^{4+}$  en el compuesto  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$ ), debido a la presencia de vacantes catiónicas y a la falta de estequiometría de los cationes Mn y Ru en la posición B (durante el proceso de síntesis, parte del  $\text{RuO}_2$  queda adherido a las paredes de la cápsula de porcelana). Como sucedía en el caso anterior, estos óxidos también presentan fuerte dependencia entre sus propiedades físicas y la presencia de vacantes. Por ejemplo, la temperatura de orden magnético disminuye a medida que disminuye la concentración de vacantes, es decir, a medida que disminuye en porcentaje de  $\text{Mn}^{3+}$ . Siguiendo el modelo de interacción propuesto por R.I. Dass *et al.*,<sup>19</sup> en el compuesto  $\text{La}_2\text{MnRuO}_6$  el acoplamiento ferromagnético tiene lugar vía  $\text{Mn}(e_g^1)\text{-O-Ru(IV)-O-Mn}(e_g^1)$  y  $\text{Mn}(e_g^1)\text{-O-Mn}(e_g^1)$ , por lo que, adicionalmente a los efectos geométricos comentados anteriormente, la disminución de la temperatura de Curie está relacionada con la disminución del porcentaje de  $\text{Mn}^{3+}$  (o aumento del porcentaje de  $\text{Mn}^{2+}$ ); es decir, la disminución de la concentración de vacantes que se observa desde el La al Nd, aumenta el porcentaje de  $\text{Mn}^{2+}$  y empeora las interacciones magnéticas, por tanto, se produce un decrecimiento de la  $T_C$ .

La comparación de ambas series de compuestos con el extremo  $\text{RRuO}_3$ , donde el Ru presenta un estado de oxidación trivalente, no es tan interesante como en el caso de los niquelatos o manganitas, pues hay pocos estudios sobre las propiedades de estos compuestos.

Finalmente, cabe resaltar las diferencias entre las estructuras cristalinas de ambas familias, pues, los compuestos  $\text{M}=\text{Ni}$  cristalizan con simetría monoclinica en el grupo espacial  $P2_1/n$ , donde los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ru}^{4+}$  presentan orden 1:1 tipo NaCl en el sitio B,

mientras que las perovskitas  $M = Mn$  no muestran orden catiónico en B, y la simetría observada es ortorrómbica ( $Pbnm$ ). El hecho que explica la presencia de orden/desorden catiónico en estos óxidos es la diferencia de carga entre los cationes  $M^{n+}$  y  $Ru^{4+}$ . En el primer caso, una diferencia de carga de +2 entre el  $Ni^{2+}$  y el  $Ru^{4+}$  es suficientemente grande para que se establezca orden en B, sin embargo, en los compuestos  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$ , donde el Mn presenta valencia mixta +2/+3, mayoritariamente +3, y en el caso de  $R = La$ , incluso se observa presencia de  $Mn^{4+}$ , la pequeña diferencia de carga resulta en un porcentaje de inversión prácticamente del 50%. La habilidad del Mn para presentar diferentes estados de oxidación y su enorme tendencia a oxidarse al aire (como sucede en  $LaMnO_{3+\delta}$ ) facilita la formación de fases hiper-estequiométricas en oxígeno, mientras que los compuestos con níquel son completamente estequiométricos, considerando que todas las fases fueron obtenidas al aire.

- <sup>1</sup> Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J.G. Bednorz, F. Lichtenberg, **Nature** 372, 532 (1994)
- <sup>2</sup> S. Nakatsuji y Y. Maeno, **Phys. Rev. Lett.** 84, 2666 (2000)
- <sup>3</sup> V. Hardy, B. Raveau, R. Retoux, N. Barrier y A. Maignan, **Phys. Rev. B** 73, 94418 (2006).
- <sup>4</sup> A. Maignan, B. Raveau, V. Hardy, N. Barrier Y R. Retoux, **Phys. Rev. B** 74, 024410 (2006)
- <sup>5</sup> A. I. Shames, E. Rozenber, C. Marti, A. Maigna, B. Ravea, G. Andre y G. Gorodetsky, **Phys. Rev. B** 70, 134433 (2004)
- <sup>6</sup> G. Cao, S. Chikara, X. N. Lin, E. Elhami, y V. Durairaj, **Phys. Rev. B** 71, 035104 (2005)
- <sup>7</sup> M. Yokoyama, C. Satoh, A. Saitou, H. Kawanaka, H. Bando, K. Ohoyama y Y. Nishihara, **J. Phys. Soc. Jpn.** 74, 1706 (2005)
- <sup>8</sup> He y R. J. Cava, **Phys. Rev. B** 63, 172403 (2001)
- <sup>9</sup> T. He y R. J. Cava, **J. Phys.: Condens. Matter**, 13, 8347 (2001)
- <sup>10</sup> Y. Doi, Y. Hinatsu, A. Nakamura, Y. Ishii y Y. Morii, **J. Mater. Chem.** 13, 1758 (2003)
- <sup>11</sup> F. Galasso, W. Darby, **Inorganic Chemistry** 4, 71 (1965)
- <sup>12</sup> I. Fernandez, R. Greatrex, N. N. Greenwood, **Journal of Solid State Chemistry** 32, 97(1980)
- <sup>13</sup> P. A. Seinen, F.P.F van Berkel, W.A. Groen, D.J.W. Ijdo, **Materials Research Bulletin** 22(4), 535 (1987)
- <sup>14</sup> P. D. Battle, C.W. Jones, **Materials Research Bulletin** 22 (12), 1623 (1987)
- <sup>15</sup> K. Yoshii, H. Abe, M. Mizumaki, H. Tanida, N. Kawamura, **Journal of Alloys and Compounds** 348(1-2), 236 (2003)
- <sup>16</sup> M. Gateshki, J.M. Igartua, Y. Brouard, **Materials Research Bulletin** 38, 1661 (2003)
- <sup>17</sup> N. Kamegashira, T. Mori, A. Imamura, Y. Hinatsu, **J. Alloys and Compounds** 302 L6–L11 (2000)
- <sup>18</sup> K. Yoshii, N. Ikeda, S. Mori, Y. Yoneda, M. Mizumaki, H. Tanida y N. Kawamura, **Trans. Mater. Res. Soc. Japan** 32[1] 51 (2007)
- <sup>19</sup> R. I. Dass, J-Q. Yan y J.B. Goodenough, **Phys. Rev. B** 69, 094416 (2004)
- <sup>20</sup> M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, M. Retuerto, and M. T. Fernández-Díaz, **Inorganic Chemistry** 47, 7 (2008)
- <sup>21</sup> J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, C. de la Calle y V. Pomjakushin, **J. Mater. Chem.** 16, 1555 (2006)
- <sup>22</sup> E. F. Bertaut, Magnetism (Eds.: G.T. Rado, H. Shull), Academic Press, New York, (1963), vol. III, ch. 4



- <sup>23</sup> J. Rodríguez-Carvajal, **Physica B** 192, 55, (1993).
- <sup>24</sup> J. Töpfer y J.B. Goodenough, **J. Mater. Chem.**, 130, 117 (1997)
- <sup>25</sup> J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M. T. Casais, M. A. G. Aranda, y M.T. Fernández-Díaz, **J. Am. Chem. Soc.** 121, 4754 (1999)
- <sup>26</sup> J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J.L. García-Muñoz, M.T. Fernández-Díaz, y M. A. G. Aranda, **Phys. Rev. B** 64, 094102 (2001)
- <sup>27</sup> M.T. Fernández-Díaz, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J.L. García-Muñoz, y M. A. G. Aranda, **Physica B**, 276-278, 218-221 (2000)
- <sup>28</sup> Y. Bodenthin, U. Staub, C. Piamonteze, M. García-Fernández, M.J. Martínez-Lope y J. A. Alonso, **J. Phys.: Condens. Matter**, 23, 036002 (2011)
- <sup>29</sup> J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, y M. T. Casais, **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.** 33, 331 (1996)
- <sup>30</sup> J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. Macmanus-Driscoll, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Cohen y M. T. Fernández-Díaz, **J. Mater. Chem.** 7, 2139 (1997)
- <sup>31</sup> L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, J. A. Alonso, y L. F. Cohen, **Phys. Rev. B** 60, 12184 (1999)
- <sup>32</sup> S. Hébert, B. Wang, A. Maignan, C. Martin, R. Retoux y B. Raveau, **Soli. State Comm.** 123, 311 (2002)
- <sup>33</sup> J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, y M. T. Casais, **Inorg. Chem.** 39, 917 (2000)
- <sup>34</sup> H. Kobayashi, M. Nagata, R. Kanno, Y. Kawamoto, **Materials Research Bulletin** 29, 1271 (1994)



## **CAPÍTULO VI. Conclusiones**



En esta Tesis Doctoral se han estudiado diversas familias de perovskitas con orden 1:1 en la posición B ( $A_2BB'O_6$ ) y con orden 1:3 en la posición A ( $AA'_3B_4O_{12}$ ). En todos los casos se ha descrito el proceso de síntesis y la estructura cristalina. Además, se han estudiado las propiedades magnéticas, de transporte y de magnetotransporte de la mayoría de las fases, resultando en algunos casos que los compuestos son materiales con potencial tecnológico y en otros casos, se han obtenido compuestos sin aplicabilidad inmediata pero muy interesantes desde el punto de vista básico.

- Se han sintetizado 40 fases con estructura de tipo perovskita, de las cuales, más del 60% han sido sintetizadas por primera vez en este trabajo. Los procedimientos experimentales para preparar las diferentes muestras han sido muy variados, utilizando diversas herramientas experimentales: método cerámico, procedimientos de química suave, alta presión, etc., en función de los requerimientos de cada compuesto.
- Se ha observado que la aplicación de alta presión y alta temperatura es indispensable para la estabilización de las fases con fórmula general  $AA'Cu_3B_4O_{12}$ , pues se requiere la formación de cationes con estados de oxidación no accesibles en condiciones normales, y de entornos de coordinación plano-cuadrados para entramados octaédricos extremadamente distorsionados con respecto al aristotipo. Los compuestos  $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$  con  $R = La-Tm$  se han sintetizado a 2 GPa, sin embargo, la obtención de los últimos miembros de la serie,  $R = Yb$  y  $Lu$ , han precisado de presiones superiores, de 3.5 GPa, debido a su menor estabilidad termodinámica, consecuencia del menor tamaño de  $R^{3+}$ . De la misma manera, las perovskitas de la serie  $BiCu_3(Mn_{4-x}Fe_x)O_{12}$ , se han preparado a 3.5 GPa, probablemente en este caso, la necesidad de aplicar presiones superiores esté relacionado con la presencia del par inerte del Bi.
- Se ha comprobado que es imprescindible, como paso previo a la síntesis a alta presión, la preparación de precursores, altamente reactivos, por el método de los citratos, que permite suavizar notablemente las condiciones de síntesis. En la literatura se ha descrito la síntesis del compuesto de  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  y derivados bajo condiciones de presión entre 7-9 GPa, mientras que en nuestro caso, y gracias al uso de los precursores adecuados, las presiones de síntesis se han reducido hasta 2-3.5 GPa, con la ventaja de obtener mayor cantidad de muestra, que permite una mejor

caracterización estructural por DNP. No ha sido posible incrementar el contenido de Fe en la posición B de la perovskita, para lo cual se requieren presiones superiores.

- La introducción de Fe en la subred B de los compuestos  $AA'_3B_4O_{12}$  da lugar a cambios dramáticos en las propiedades físicas. La presencia de  $Fe^{3+}$  en la subred octaédrica dificulta el mecanismo de doble intercambio que tiene lugar en los compuestos sin dopar, dando lugar a una disminución la temperatura de orden magnético. Adicionalmente, se observa un aumento de la resistividad debido a que el *hopping* electrónico entre  $Mn^{3+}$ - $Mn^{4+}$  se ve impedido por la presencia de Fe, dada la dificultad del Fe para formar  $Fe^{4+}$  en condiciones normales de presión. Por ello,  $RCu_3Mn_4O_{12}$  son metálicos, mientras que  $RCu_3Mn_3FeO_{12}$  son semiconductores.
- En los compuestos de la serie  $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$  se observa un aumento de la temperatura de orden magnético a lo largo de la serie conforme disminuye el tamaño de  $R^{3+}$ . La presión química producida por la reducción del tamaño de la tierra rara desde el La hasta el Lu, comprimiendo las distancias Mn-O, es la responsable del incremento de la  $T_C$  observado. En la perovskita  $CeCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$ , la tierra rara presenta una valencia intermedia entre  $3+/4+$  dando lugar a una inyección electrónica superior acompañada de un aumento extra de la temperatura de Curie.
- En la familia de compuestos  $BiCu_3(Mn_{4-x}Fe_x)O_{12}$  ( $x= 0.0, 1.0, 2.0$ ) el cambio en las propiedades de transporte, de metálico a semiconductor está relacionado con la presencia de Fe en los sitios octaédricos. Por otra parte, cabe destacar la mejora de las propiedades magnéticas (aumento de  $T_C$ ) del compuesto  $x= 0.0$ , respecto al descrito en la bibliografía, que se atribuye al proceso de síntesis de esta muestra. El uso de precursores favorece una mejor distribución y homogeneización de los cationes y disminuye la presencia de cationes  $Mn^{3+}$  en las posiciones A'.
- La síntesis del óxido  $CdCu_3Mn_4O_{12}$  se ha llevado a cabo en condiciones más severas de presión (7 GPa). La necesidad de utilizar tan elevada presión es consecuencia de la dificultad que presenta introducir un catión  $4d$  en la posición A de la perovskita. Sorprendentemente, se ha encontrado un comportamiento metálico en este material, siendo la primera perovskita perteneciente a esta familia con un catión divalente en

posición A y este comportamiento eléctrico. Este resultado se ha corroborado con cálculos DFT.

- Los valores obtenidos de magnetorresistencia a 300 K y a baja temperatura han sido siempre negativos (la resistencia disminuye al aplicar campo externo) para todos los compuestos mencionados anteriormente. No se ha detectado ninguna correlación entre la temperatura de orden magnético y la MR. La fuerte componente de bajo campo de magnetorresistencia que se observa a bajas temperaturas se relaciona con la polarización de los portadores, es decir, la magnetorresistencia es debido a la contribución de los límites de grano o de las paredes de dominio magnético al total de la resistencia eléctrica.
- En la perovskita  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ , el carácter no magnético del catión  $\text{Sn}^{4+}$  ofrece una excelente oportunidad de explorar el magnetismo de la subred de  $\text{Cu}^{2+}$  dentro de este tipo estructural, pues es un ejemplo extraordinariamente anormal, ya que supone uno de los pocos cupratos ferromagnéticos descritos hasta el momento. Este hecho se ha contrastado con un estudio por DNP, que ha permitido estudiar el comportamiento magnético a nivel microscópico. El refinamiento de la estructura magnética a partir de los datos de DNP a 4 K corrobora el acoplamiento ferromagnético de los espines del Cu en la subred A.
- El mecanismo de interacción magnética que da lugar al ferromagnetismo en este compuesto tiene lugar a través de una interacción directa entre los espines de Cu, a pesar de que las distancias de enlace Cu-Cu observadas son relativamente largas. El mecanismo de superintercambio vía Cu-O-Cu parece no ser posible, pues esto involucra, bien (i) una distancia de enlace Cu-O corta y otra media con un ángulo de enlace de  $101.4^\circ$  o bien (ii) una distancia Cu-O media y otra larga con un ángulo de enlace de  $73^\circ$ ; esto daría lugar a interacciones magnéticas extremadamente débiles.
- La síntesis de los compuestos con Ir se ha llevado a cabo partiendo de precursores, bien a alta presión de oxígeno en el caso de las fases con  $\text{Ir}^{6+}$  o por métodos cerámicos convencionales para aquellas con  $\text{Ir}^{5+}$  y  $\text{Ir}^{4+}$ . Se han preparado nueve compuestos con

fórmula general  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$  (M= Ca, Mg, Ni, Zn, In, Sc, Fe, Co y Ti) y los tres primeros miembros de la serie  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  (Ln= La, Pr y Nd).

- La familia de compuestos  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$  se ha descrito con dos simetrías diferentes (monoclínica  $P2_1/n$  y ortorrómbica  $Pbnm$ ) dependiendo de la presencia o ausencia de orden catiónico en la posición B, que a su vez depende de la diferencia de carga entre los cationes que ocupan estos sitios.
- Se han descrito dos transiciones de fase en los compuestos  $\text{Sr}_2\text{NiIrO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ , según la secuencia:  $P2_1/n \rightarrow I4/m \rightarrow Fm3-m$  al aumentar la temperatura.
- Todos los compuestos de la serie  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$  presentan transiciones antiferromagnéticas. En las perovskitas  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$  (M= Ca, Fe y Co) se ha determinado las estructuras magnéticas por DNP. Para el primer compuesto, M= Ca, la estructura magnética, con  $k = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ , consiste en planos [011] de  $\text{Ir}^{6+}$  acoplados antiferromagnéticamente. Por otro lado, la estructura magnética de los óxidos M= Fe y Co, donde el  $\text{Ir}^{5+}$  no contribuye al magnetismo, se puede describir como planos [001] de cationes Fe/Co, con los espines acoplados antiferromagnéticamente, intercalados con los planos que contienen cationes Ir.
- Se han llevado a cabo experimentos de absorción de rayos x (XANES) de los compuestos M= Ca, Mg, Ni, Zn, Fe, Co, In y Sc, obteniendo un punto de vista complementario sobre los estados de oxidación de los metales involucrados, comparables a los obtenidos por DNP a partir de la teoría de valencia de enlace.
- Las propiedades magnéticas de los compuestos  $\text{Ln}_2\text{NiIrO}_6$  están condicionadas por la detorsión de la red. La estructura magnética depende de la competición de dos tipos de interacciones: i) AFM a través de los caminos Ni-O-O-Ni o Ir-O-O-Ir cuando el ángulo es  $90^\circ$ , y ii) FM a través de Ni-O-Ir si el ángulo es de  $180^\circ$ . Por tanto, al aumentar el giro de los octaedros, es decir, al aumentar la desviación del ángulo Ni-O-Ir respecto al valor ideal de  $180^\circ$ , empeoran las interacciones FM y se potencia el establecimiento de las interacciones AFM, que lleva acompañado un aumento de la temperatura de Néel.



- La síntesis de las familias de compuestos  $R_2NiRuO_6$  ( $R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y$  y  $Er$ ) y  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_3$  ( $R = La, Pr, Nd$ ) se ha llevado a cabo por el método cerámico partiendo de los óxidos y nitratos correspondientes. La dificultad de estas síntesis reside en la presencia de dos fases de impurezas, con estructuras tipo pirocloro, que se forman a baja temperatura y las fases  $R_2O_3$  que forman a alta temperatura, de manera que al eliminar una de estas fases empieza a formarse la otra. Por tanto, la adecuada elección de las condiciones de síntesis ha supuesto un largo proceso en el que ha sido necesario controlar todos los factores minuciosamente.
- En la serie de níquel, como consecuencia del sistema de rotación de los octaedros, se observa la contracción de los parámetros  $a$  y  $c$  según disminuye el tamaño de la tierra rara; sin embargo, la variación del parámetro  $b$  es prácticamente inapreciable. Merece la pena mencionar que en todos los casos  $c/\sqrt{2}$  es intermedio entre  $a$  y  $b$ . Esto es característico de la estructura tipo O, y constituye la situación actual cuando el efecto distorsionador primario es estérico, debido a la reducción de tamaño de  $R^{3+}$ .
- Los compuestos con manganeso se han obtenido al aire como fases hiperestequiométricas  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_{3+\delta}$  y en atmósfera reductora como fases estequiométricas  $RMn_{0.5}Ru_{0.5}O_{3+\delta}$ , es decir, mientras en la primera serie se ha identificado la presencia de vacantes catiónicas en ambas posiciones A y B, en la segunda serie de compuesto no se observan vacantes. Se ha observado una clara correlación entre las propiedades magnéticas y la presencia de vacantes, pues la presencia de vacantes catiónicas dificulta el establecimiento de interacciones magnéticas entre los átomos de Mn y Ru, y por tanto, la temperatura de Curie en las fases estequiométricas resulta mayor que en las correspondientes con vacantes.



## **CAPÍTULO VII. English summary**



## VII.1. Introduction

Oxides with perovskite or perovskite-related structures have attracted the attention of the Material Science community during last decades since they show a wide range of physical properties such as electric, dielectric, optic, magnetic and catalytic behavior (just to mention a few of them), with promising technological applications. From the crystallographic point of view, a large variety of symmetries can be adopted by this structure.

The structural chemistry of  $\text{ABO}_3$  perovskite can be described in terms of a corner-shared  $\text{BO}_6$  octahedral network with the A-cations placed in 12-fold coordinated sites. The A-sites are typically occupied by large monovalent, divalent or rare-earth cations and B-sites by transition metal cations. The ideal perovskite is cubic, in the space group  $Pm-3m$ , whereas, normally the structure is distorted, reducing the symmetry. The most common distortions are: i) the tilting of the  $\text{BO}_6$  octahedral units, usually, due to a size mismatch between the A and B cations, ii) first order Jahn-Teller distortion of  $\text{BO}_6$  and, iii) displacement of the cations out of the centre of their polyhedra due to second order Jahn-Teller effect.

Moreover, the symmetry of the perovskite structure may be modified when either or both the A- and B-site cations are replaced by other cations located in specific crystallographic sites. The degree of order depends on the size, charge and polarization properties of the cations, and also on the temperature of synthesis, time and preparation method. The most frequent ordering rates on these positions are 1:1, 1:2 and 1:3.

During the last years, the complex perovskite  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  has attracted a lot of attention since it exhibits half-metallic, ferromagnetic properties ( $T_C = 345$  K), and good low-field magnetoresistance response.  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  is the parent compound of one of the families studied on this work. This compound was first reported by Chenavas *et al.*<sup>1</sup> and later studied in depth by Zeng *et al.*<sup>2</sup> who discovered its interesting magnetoresistance properties.

The general formula of these complex perovskites is  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ , in which A and A' ions at the A-sites of the  $\text{ABO}_3$  perovskite are 1:3 ordered. The A-sites accommodate alkaline metals, alkaline-earth and rare-earth cations. In the case of the  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , A' is  $\text{Cu}^{2+}$  and/or  $\text{Mn}^{3+}$  and B is  $\text{Mn}^{4+/3+}$ . The symmetry is cubic (space group  $Im-3$ ) with a double-sized ideal perovskite cell parameter. This fact is due to the ordering of the A and A' cations and to

structural distortions, because of a tilted 3D network of the corner-sharing  $\text{BO}_6$  octahedra. Because of the structural distortion, some parameters are highly modified compared to an ideal perovskite: i) the B-O-B angle is  $\sim 142^\circ$  instead of  $180^\circ$  and ii) while the coordination environment of the A cations remains slightly distorted (12 oxygen-coordinated), the A' environment is grossly distorted with three very different A'-O distances ( $\sim 1.9$ ,  $2.8$  and  $3.2$  Å) giving rise to an effective square-plane coordination.

Another part of this work is focused on the study of iridium-based oxides, which are attracting a lot of interest in the last years, since elements with  $4d$  and particularly  $5d$  electrons are expected to present unusual electronic structures due to their characteristic spin-orbit coupling.<sup>3</sup> In perovskite oxides, where the  $4d$  and  $5d$  transition metal cations are located inside oxygen octahedra, in addition to the crystal field splitting, it is also relevant the spin-orbit coupling which results from the large atomic number of the heavy transition elements. A large spin-orbit coupling modifies the relative energy scales as its level approaches to the energy of the Coulomb interactions. This phenomenon may lead to the appearance of novel phases with unconventional electronic structures.

The ability of Ir to exist in different oxidation states and the more extended  $5d$  orbitals, together with the spin-orbit coupling, result in a rich variety of possibilities. Although  $\text{Ir}^{4+}$  is the most common oxidation state,  $\text{Ir}^{3+}$  in the octahedral site of a perovskite structure has been described in double perovskites and also  $\text{Ir}^{5+}$  and  $\text{Ir}^{6+}$  can be obtained under high oxygen pressure conditions<sup>4,5</sup>. The stabilization of  $\text{Ir}^{5+}$  and  $\text{Ir}^{6+}$  is especially interesting since the  $\text{Ir}^{5+}$ -O and  $\text{Ir}^{6+}$ -O bonds should be among the strongest chemical bonds in an oxygen lattice.

Finally, ruthenium oxides are also studied in this work. They are extensively studied because they show a rich variety of electronic and magnetic properties. Since the discovery of ferromagnetism in  $\text{SrRuO}_3$  perovskite, considerable efforts have been done to improve its properties and enhance its Curie temperature by doping in A- and B-sites.<sup>6</sup>

Compounds with general formula  $\text{R}_2\text{BRuO}_6$  (R= rare-earths and B= Mn, Ni) have particularly attracted our interest. The combinations of these transition-metal elements with ruthenium at the B position is a promising path to find new materials with intriguing properties, since the manganites ( $\text{RMnO}_3$ ) and nickelates ( $\text{RNiO}_3$ ) are extremely interesting and rich systems. The first member of both series, R= La, have been previously described

resulting in a large number of publications.  $\text{La}_2\text{MnRuO}_6$  perovskite, was initially prepared by Galasso *et al.*,<sup>7</sup> and then it was defined in the  $Pbnm$  space group;<sup>8</sup> for  $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ <sup>9</sup> the allocation of an appropriate symmetry was not trivial, and it has caused some controversy among different authors, defining the structure with monoclinic or orthorhombic symmetries. Finally, it seems that the monoclinic symmetry with space group  $P2_1/n$  was the most accurate structural description.

In the present work, we have prepared several perovskites with general formula  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ . We have characterized their crystal and magnetic structures and have studied their physical properties in detail.

## VII.2. Objectives

### *Chapter III: $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ complex perovskites*

Based upon previous results, the idea of introducing Fe at the Mn sublattice appears extremely appealing, given the strong magnetism of  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) that, in principle, would reinforce the magnetic coupling in these compounds. Moreover, previous trials in  $\text{NdCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  led to an enhancement of the low-field magnetoresistance. For this reason, in the present work we planned the preparation and study of the whole series of compounds  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  (R= rare earths), aiming to an enhancement of both  $T_C$  and magnetoresistance. Also, we describe a complete investigation aiming to correlate the crystallographic features and the macroscopic magnetic properties.

### *Chapter IV: $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ double perovskites containing Ir*

The main motivation of this research was to explore double perovskites containing  $\text{Ir}^{4+/5+/6+}$ . We have been able to synthesize nine  $\text{Sr}_2\text{M}\text{IrO}_6$  perovskite oxides, where M represents cations of different nature: alkaline-earth cations,  $3d$  transition metal and  $p$ -elements, by means different experimental methods. We report on the complete study of the crystallographic structure from neutron powder diffraction (NPD) data, complemented with magnetic measurements and x ray absorption spectroscopy; the magnetic properties of iridium ions in the presence of both diamagnetic and magnetic cations will be also discussed.

The ruthenates perovskites have attracted immense attention in material science over the past few years, since these materials exhibit a rich variety of magnetic states. The magnetic properties of double-perovskite ruthenate oxides depend on the nature of MM' distribution over the octahedral sites. Encouraged by the variety of interesting magnetic properties displayed by these materials we were interested in the study of new oxides of stoichiometry  $R_2MRuO_6$  (M= Ni and Mn). The research of  $R_2MRuO_6$  family offers a unique opportunity to examine the interplay of the cationic order, charge balance, transport and magnetic interactions between both cations, placed in a perovskite network.

### **VII.3. Results**

#### **VII.3.1. Chapter III: $AA_3B_4O_{12}$ complex perovskites**

In the present chapter different members of the families of complex perovskites with general formula  $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$  and  $BiCu_3(Mn_{4-x}Fe_x)O_{12}$ , and two extra similar oxides,  $CaCu_3Sn_4O_{12}$  and  $CdCu_3Mn_4O_{12}$ , have been prepared. All the samples were synthesized under extreme conditions of pressure and temperature. The reactions were carried out in a piston-cylinder press (Rockland Research Co.), at a pressure of 2-3.5 GPa at 1000°C for 60 min; the synthesis of the Cd compound was carried out in a multi-anvil press at 7 GPa. The synthesis of  $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$  and  $BiCu_3(Mn_{4-x}Fe_x)O_{12}$  series required the previous preparation of very reactive precursors, obtained by wet-chemistry techniques.

The crystallographic analysis by XRD and NPD shows the presence of single perovskite phases. All of the samples were indexed with a cubic symmetry in the space group  $Im\bar{3}$  (No. 204). The magnetic susceptibility vs temperature curves show a saturation characteristic of spontaneous ferro- or ferri-magnetic behavior with magnetic ordering temperature above or close to room temperature. The application of a small magnetic field drives a sharp response of the magnetization, reaching in most of the samples the saturation at around 0.5 T. This behavior confirms the presence of ferro- or ferrimagnetism.

For the compounds  $RCu_3(Mn_3Fe)O_{12}$  and  $BiCu_3(Mn_{4-x}Fe_x)O_{12}$ , the magnetic structure below  $T_C$ , defined by  $k=0$  propagation vector, was determined from the Rietveld analyses of



the NPD diagrams collected at 2 K. A collinear antiferromagnetic (AFM) structure was modelled with antiparallel spins at  $(\text{Mn,Fe})_{8c}$  with respect to  $(\text{Cu,Mn})_{6b}$  sites, with the moments directed along the  $c$  axis, yielding a global ferrimagnetic structure. For  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ , where the only magnetic cation is  $\text{Cu}^{2+}$ , the magnetic structure was modeled with Cu spins parallel to the  $c$  axis. The refinement of the magnetic structure including the magnitude of the magnetic moment of the Cu atoms at  $6c$  sites yields to an ordered moment of  $0.5(3) \mu_B$  at 4 K. The crystal or magnetic structure of  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  could not be solved by NPD due to the extremely absorbing character of Cd for neutrons.

Regarding the changes in the resistance response of the samples under a magnetic field, we define  $\text{MR(H)} = 100 \times [\text{R(H)} - \text{R(0)}] / \text{R(0)}$  as the magnetoresistance (MR). MR is negative for all of the measured oxides. Even at room temperature, there is a non-negligible MR for the maximum applied field of 9 T. It is noteworthy the strong component of low-field MR, defined for magnetic fields lower than 1 T, related with the polarization of the carriers.

Contrary to the expected behavior for  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , the obtained experimental transport behavior is typical of metallic oxides, while  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  is semiconductor. The ab initio calculations carried out on this compound indeed account for these experimental results, confirming that the substitution of Ca by Cd implies modifications on the density of states in such a way that  $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  is a metallic compound.

### VII.3.2. Chapter IV: $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ double perovskites containing Ir

Polycrystalline samples of  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$  ( $\text{M} = \text{Ca, Mg, In, Sc, Fe, Co}$  and  $\text{Ti}$ ) were prepared via wet chemistry: the citrate-nitrate method. Subsequently, different annealing treatments were carried out between 900-1100°C to obtain the pure compounds. The oxides with  $\text{Ir}^{6+}$  oxidation state were prepared in an oxidizing atmosphere.

Single-phases of the double perovskites  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$  were obtained as black and well crystallized powders. XRD patterns are characteristic of perovskite-type structures. The compounds exhibit superstructure reflections, (011) and (013), due to the rock-salt ordered arrangement of M and Ir cations in B and B' double perovskite sites combined with the tilting of the  $\text{BO}_6$  octahedra. An accurate structural refinement was carried out from RT high-resolution NPD data; the structure was described in a monoclinic unit-cell in the space group

$P2_1/n$  (No.14) with the unit-cell parameters related to  $a_0$  (ideal cubic perovskite  $a_0 \approx 3.8 \text{ \AA}$ ) as  $a \approx \sqrt{2}a_0$ ,  $b \approx \sqrt{2}a_0$  and  $c \approx 2a_0$ ,  $\beta \approx 90^\circ$ . The compound with  $M = \text{Ti}$  does not present an ordered structure, with one single position for Ir and Ti cations and crystallizing in an orthorhombic symmetry,  $Pbnm$  space group.

The magnetic measurements show, for all of the compounds, an antiferromagnetic behavior. Low-temperature NPD data were also collected in order to evaluate the possible establishment of a magnetic structure. For  $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$  the magnetic peaks could be indexed with the propagation vector  $k = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ . The two magnetic atoms present in the unit cell, Ir1 at  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$  and Ir2 at  $(0 \frac{1}{2} 0)$ , are magnetically coupled as  $m_{1x} = -m_{2x}$  and  $m_{1z} = -m_{2z}$ . The magnetic structure consists of  $[011]$  layers of  $\text{Ir}^{6+}$  moments coupled antiferromagnetically, with the spins aligned approximately along the  $c$  axis, alternated with Ca layers. For  $\text{Sr}_2\text{MlIrO}_6$  ( $M = \text{Fe}$  and  $\text{Co}$ ), the magnetic structure is defined by  $k = (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ . Two magnetic models fit successfully with the experimental data, in the first one, the magnetic atoms Fe1/Co1  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  and Fe2/Co2  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  are coupled as  $m_{1x} = -m_{2x}$ ,  $m_{1y} = m_{2y}$ ,  $m_{1z} = -m_{2z}$ , and in the second model as  $m_{1x} = m_{2x}$ ,  $m_{1y} = -m_{2y}$  and  $m_{1z} = m_{2z}$ . The iridium magnetic contribution is not considered, as it is very subtle and cannot be detected.

X-ray absorption spectroscopy studies have been useful to clarify the oxidation states in all the materials. The obtained results by this technique are in good agreement with the results obtained from the NPD data.

Moreover, another series of iridium based compounds with general formulae  $\text{R}_2\text{NiIrO}_6$  ( $R = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ ) have been synthesized. The Rietveld analysis of the structure from NPD data, allowed us to define all of the members of this family with monoclinic symmetry in the  $P2_1/n$  space group. As the size of the rare-earth cation decreases, the structure becomes more distorted. This geometrical issue directly affects the magnetic properties, since the deviation from the ideal value of the tilting angle Ir-O-Ni increases as the size of  $R$  decreases, the ferromagnetic interactions weaken, leading to an enhancement of the antiferromagnetic interactions. Thus, the  $T_N$  increases as the radius of the  $R$  cations decreases.

### VII.3.2. Chapter V: $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ double perovskites containing Ru

Oxides with general formula  $\text{R}_2\text{MRuO}_6$  ( $M = \text{Ni}$  and  $\text{Mn}$ ) were prepared by wet-chemistry techniques, followed by annealing treatments. Additionally, the  $M = \text{Mn}$

compounds were heated at 900 °C for 12 h under N<sub>2</sub> atmosphere. The XRD and NPD techniques were used to determine the crystal and magnetic structures.

The double perovskites R<sub>2</sub>MRuO<sub>6</sub> crystallize with the monoclinic  $P2_1/n$  superstructure at room temperature. The structure consists of a tridimensional network of NiO<sub>6</sub> and RuO<sub>6</sub> alternating octahedra with 1:1 rock-salt ordering. For the R<sub>2</sub>MnRuO<sub>6</sub> perovskite, the charge difference is not large enough to establish an ordered structure and the cations are located randomly over the B-site, resulting in a orthorhombic symmetry ( $Pbnm$ ).

The thermal evolution of the magnetic susceptibility curves for the R<sub>2</sub>NiRuO<sub>6</sub> samples show an antiferromagnetic behavior in those oxides with non-magnetic rare-earth cations. In the cases with magnetic rare-earth ions, the magnetic response of R<sup>3+</sup> hides the AFM magnetic signal. For R<sub>2</sub>MnRuO<sub>6</sub>, the magnetic properties confirm a ferromagnetic behavior, being the Curie temperature dependent on the vacancy percentage sites.

## VII.4. Conclusions

- The introduction of one Fe atom per formula unit in ACu<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (A= rare-earth or Bi) complex perovskites leads to dramatic changes in the physical properties of these compounds. The presence of Fe<sup>3+</sup> ion in the octahedral sublattice hinders the hole hopping mechanism across Mn<sup>3+</sup>-O-Mn<sup>4+</sup>-O-Mn<sup>3+</sup> paths (taking part in the parent compound) increasing the semiconducting-like resistivity, and slightly decreasing the ferrimagnetic Curie temperatures.
- Across the RCu<sub>3</sub>(Mn<sub>3</sub>Fe)O<sub>12</sub> series we have observed an enhancement of T<sub>C</sub> as the R<sup>3+</sup> size becomes smaller, which we ascribe to the internal pressure implemented by the small rare-earth cations on the Mn-O chemical bonds and O-Mn-O angles. This overall scaling effect of the unit-cell size and the microscopic compression of the MnO<sub>6</sub> octahedra as R<sup>3+</sup> diminishes promotes the orbital overlapping and enhances the long-range magnetic interactions.
- CdCu<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> perovskite has been prepared at 7 GPa, the requirement of such high pressure is due to the difficulties of locating a 4d cation at the A-site of the perovskite.

Surprisingly, the transport properties show a metallic behavior, in contrast with the semiconductor  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . This fact is probably related with the more extended  $d$  orbitals of Cd cations.

- The non-magnetic character of  $\text{Sn}^{4+}$  offers an excellent opportunity to study the magnetism of  $\text{Cu}^{2+}$  at the A sublattice in  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ . Magnetic susceptibility shows that this compound is ferromagnetic, which is an unusual magnetic behavior in cuprates. This peculiar aspect has been unveiled by neutron powder diffraction.

- The crystal structure of  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$  compounds has been described with monoclinic and orthorhombic symmetry depending on the charge difference between the two B cations.  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$  perovskites (M= Ni and Co) undergo two phase transitions with the following sequence:  $P2_1/n \rightarrow I4/m \rightarrow Fm3-m$ . All of the members of  $\text{Sr}_2\text{MIrO}_6$  family show an antiferromagnetic transition. For M= Ca, Fe and Co the magnetic structures have been determined from NPD data. X ray absorption (XANES) experiments have been carried out in order to evaluate the oxidation state of the cations; the results are in good agreement with those obtained by means NPD.

- The magnetic properties of  $\text{R}_2\text{NiIrO}_6$  compounds are dependent on the cell features: as the size of R decreases, the increment of the tilting octahedra angle leads to the weakening of the FM interactions and to the enhancement of the AFM interactions, resulting in the enhancement of  $T_N$ .

- We have observed a drastic change of the physical properties with the Ru substitution in the B site of the oxides  $\text{RMnO}_3$  and  $\text{RNiO}_3$ . As a consequence of the tilting scheme, the evolution of the cell parameters across the nickel family of compounds does not show a monotonous behavior, as the  $a$  and  $c$  parameters decrease with size of the rare-earth cations, while the  $b$  parameters is virtually constant. It is noteworthy to mention that  $c/\sqrt{2}$  is in between  $a$  and  $b$ , what is a special feature of O type structure and it means that the main cause of the distortion is the steric effect, due to the reduction of the  $\text{R}^{3+}$  radius.

- The manganese-ruthenate compounds have been obtained in both hyper-stoichiometric and stoichiometric phases. The presence of cationic vacancies is directly related with the evolution of the Curie temperature, which increases as the samples are less stoichiometric.

## VII.5. Bibliography

- <sup>1</sup> J. Chenavas et al., **J. Solid State Chem.** 14, 25, (1975)
- <sup>2</sup> Z. Zeng, M. Greenblatt, M.A. Subramanian, M. Croft, **Phys. Rev. Lett.** 82 , 3164 (1999)
- <sup>3</sup> J.P. Clancy, N. Chen, C.Y. Kim, W.F. Chen, K.W. Plumb, B.C. Jeon, T.W. Noh and Young-June Kim, **Phys. Rev. B** 86, 195131 (2012)
- <sup>4</sup> D.Y. Jung and G. Demazeau, **J. Solid State Chemistry** 115,447 (1995)
- <sup>5</sup> P.D. Battle, G.R. Blake, T.C. Gibb and J.F. Vente, **J. Solid State Chemistry** 145,541 (1999)
- <sup>6</sup> I. Qasim, B. J. Kennedy and M. Avdeev, **J. Mater.Chem. A** 1, 3127 (2013).
- <sup>7</sup> F. Galasso, W. Darby, **Inorganic Chemistry**,4, 71 (1965)
- <sup>8</sup> N. Kamegashira, T. Mori, A. Imamura, Y.Hinatsu, **J. Alloys and Compounds** 302 L6–L11 (2000)
- <sup>9</sup> M. Gateshki, J.M. Igartua, Y. Brouard, **Materials Research Bulletin** 38, 1661 (2003)



---

## Publicaciones realizadas

J. Sanchez-Benitez, P. Kayser, M.J. Martinez-Lope, C. de la Calle M. Retuerto, M.T. Fernandez-Diaz, J.A. Alonso "High-pressure preparation and characterization of new metastable oxides: the case of  $\text{NdCu}_3\text{Mn}_3\text{MO}_{12}$  (M=Fe,Cr)", **Journal of Physics: Conference Series**, 325, 012002 (2011)

P. Kayser, M.J. Martinez-Lope, M. Retuerto, J. Sanchez-Benitez, M.T. Fernandez-Diaz, J.A. Alonso "Correlation between the crystal structure and the Curie temperature in  $\text{RCu}_3(\text{Mn}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$  (R = rare-earth) complex perovskites" **Dalton Transactions**, 41, 10670-10679 (2012)

P. Kayser, M. Retuerto, J. Sanchez-Benitez, M.J. Martinez-Lope, M.T. Fernandez-Diaz, J.A. Alonso "Ferromagnetic Cu-O-Cu coupling in  $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$  probed by neutron diffraction" **Journal of Physics Condensed Matter**, 24, 12 (2012)

P. Kayser, M.J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, J. Sanchez-Benitez, M.T. Fernandez-Diaz, "High-pressure synthesis and characterization of  $\text{BiCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$  (x=0, 1.0, 2.0) complex perovskites" **J. Solid State Chem.** 204, 78-85 (2013)

P. Kayser, M.J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, M. Retuerto, M. Croft, A. Ignatov, M.T. Fernández-Díaz, "Crystal structure, phase transitions, and magnetic properties of iridium perovskites  $\text{Sr}_2\text{MIR}_6$  (M = Ni, Zn)" **Inorganic Chemistry** 52, 11013-11022, (2013)

P. Kayser, M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso, M. Retuerto, M. Croft, A. Ignatov, M.T. Fernández-Díaz "Crystal and magnetic structure of  $\text{Sr}_2\text{MIR}_6$  (M= Ca, Mg) double perovskites: a neutron diffraction study". **Eur. J. Inorg. Chem.** *In press*





